MAR 24 1936

NEUE FOLGE · BAND 144 · HEFT 9—12

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
H. MEERWEIN, P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Ausgegeben am 25. Februar 1936

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für spezielle Synthesen der biochem. Abteilung des Institutes für Pflanzenbau, Leningrad (U.S.S.R.)
A. J. Carlblom: Zur Frage der Entstehung des Linalools im ätherischen Corianderöl. Die Zusammensetzung und Struktur der Komponenten des ätherischen Öles des Blütestadiums von Coriandrum sativum. Mit 1 Figur 225

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz
Konrad Funke und Eugen Müller: Zur Kenntnis des Chrysens, I 242

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium des Staatsinstituts für angewandte Chemie, Leningrad (U.S.S.R.)
A. L. Klebansky und W. G. Wassiljewa: Über die Struktur der synthetischen Kautschukarten: Polychloroprene 251

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz
Konrad Funke, Eugen Müller und Laszlo Vadasz: Zur Kenntnis des Chrysens, II 265

Mitteilungen aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen
M. Busch und Karlhugo Küspert: Zur Kenntnis des Phenacylhydrazins 273

M. Busch und Karl Lang: Über den Einfluß der Kernsubstitution bei asymmetrischen Benzyl-aryl-hydrazinen. Mit 1 Figur . . . 291

Berichtigung 312
Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung 313
Autorenregister zu Bd. 143 u. 144 315
Sachregister zu Bd. 143 u. 144 318
Formelregister zu Bd. 143 u. 144 330

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von JOHANN AMBROSIUS BARTH, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B

Für das Journal werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 50 Sonderabzüge kostenlos.

1936 erscheinen die Bände 145—147. Bezugspreis je Band RM. 15.—, zuzüglich RM. —.60 Porto im Inland, RM. —.70 Porto im Ausland. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

Verläßliche Mitarbeiter . . .

Ein Mitarbeiter ist erst dann vollkommen, wenn er alle Arbeiten so ausführt, wie Sie es selbst machen würden. Und so müssen auch die Materialien sein, verläßlich, als hätten Sie ihre Herstellung selbst überwacht. Bei allen S.&S.-Filtrier-Papieren werden Sie diese Voraussetzungen erfüllt finden. Sie können sich darauf verlassen wie auf Ihre eigene Arbeit.

FILTRIER-PAPIERE

»vorbildlich seit über 50 Jahren«

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL · DÜREN/RL.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 144, Heft 9—12 25. Februar 1936

Mitteilung aus dem Laboratorium für spezielle Synthese der biochem. Abteilung des Institutes für Pflanzenbau, Leningrad (U.S.S.R.)

Zur Frage der Entstehung des Linalools im ätherischen Corianderöl

Die Zusammensetzung und Struktur der Komponenten des ätherischen Öles des Blütestadiums von Coriandrum sativum

Von **A. J. Carlblom**

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 17. Oktober 1935)

Die Frage der Zusammensetzung des Corianderöles aus dem Blütestadium der Pflanze hat die Aufmerksamkeit verschiedener Forscher auf sich gezogen, da dieses Öl einen wesentlich andern Geruch als das Öl der reifen Pflanze besitzt. Letzteres wird, wie bekannt, in der Parfümerie viel verwendet.

Die Versuche zur Bestimmung der Zusammensetzung des ätherischen Öles in verschiedenen Vegetationsstadien blieben immer auf die der Konstanten und auf die allgemeine Charakteristik beschränkt.

Die erste derartige Untersuchung wurde von Schimmel & Co.[1]) im Jahre 1898 unternommen.

Die nächste Arbeit bezieht sich auf die Jahre 1926 bis 1928. Tschernuchin[2]) schloß aus den Säurezahlen, daß in den Pflanzen ein beständiger Reduktionsprozeß von den Säuren über die Aldehyde zu den Kohlenwasserstoffen vor sich gehe.

[1]) Gildemeister u. Hoffmann, Ätherische Öle 3. Aufl., Bd. 3, S. 459.

[2]) Tschernuchin in Gildemeister u. Hoffmann, Ätherische Öle, 3. Aufl., Bd. 3, S. 460.

Im Jahre 1929 berichtete die Firma Chiris[1]) über einen neuen Aldehyd aus dem Coriandergewächs. Dieser Aldehyd, oder dieses Aldehydgemisch, das durch die Bisulfitverbindung abgeschieden wurde, wies folgende Konstanten auf: $Sdp._{10}$ 90 bis 95°, $D_{15} = 0{,}8\ldots$, $\alpha_D = \pm 0$; Semicarbazon Schmp. 153.5°. Wegen der geringen Menge des Öles konnte der Aldehyd nicht näher untersucht werden.

Die Struktur der Aldehyde des Corianderöles interessierte schon längst W. I. Nilow[2]), der eine Reihe von Versuchen zu seiner Bestimmung unternahm. Eine große Bedeutung schrieb der genannte Forscher dem Umstande zu, daß die Aldehyde sich nicht aus der Bisulfitverbindung regenerieren lassen.

Nachstehende Untersuchung ist auf den Vorschlag von W. I. Nilow hin unternommen worden, dem der Verfasser die liebenswürdige Verfügungstellung der nötigen Arbeitsbedingungen und des Materials zu verdanken hat. Das Ziel der Untersuchung war die Aufklärung der Struktur der Aldehyde des Corianderöles im Blütestadium der Pflanze, um den Mechanismus der Bildung des Linalools, des Hauptbestandteiles des Öles des Coriandersamens, zu erklären. Wie bekannt, besteht letzteres bis zu 70% aus dem tertiären Alkohol, Linalool; außerdem enthält es Kohlenwasserstoffe und eine geringe Menge von Aldehyden, unter denen nur die Anwesenheit des Decylaldehyds festgestellt ist.

Durch eingehende Untersuchung gelang es mir festzustellen, daß das Öl des Blütestadiums fast ausschließlich aus folgenden Aldehyden besteht: 10% Decylaldehyd und 2 Isomeren des Decylenaldehyds. Das eine dieser Isomeren, Decen-(2)-al-(1) ist im Jahre 1929 von Van Romburgh[3]) beschrieben worden, der es im ätherischen Öl der Blätter und Wurzeln der Achasma Walang aus der Familie der Zingiberacen aus Java auffand; in diesem bildet er einen Hauptbestandteil. Der andere, noch nicht bekannte Aldehyd hat, wie festgestellt wurde, die Struktur eines Methyl-(8)-nonen-(2) als-(1).

Beide Aldehyde haben eine Doppelbindung die mit der Carbonylgruppe konjugiert ist, weshalb sie sich sehr leicht

[1]) Les parfums de France **1929**, p. 260, Oktober.
[2]) Nilow, Eigene Mitteilung.
[3]) Van Romburgh, Chem. Zentralbl. **1930**, I, 2232.

polymerisieren. Außer diesen Aldehyden gelang es, Myrcen in dem Kohlenwasserstoffteil des Öles festzustellen. Es ist schwer, über den Mechanismus der Entstehung der Terpenverbindungen des Öles der reifen Samen auf Grund dieser Verbindungen zu urteilen.

Der Übergang von Aldehyden mit 9 und 10 Kohlenstoffatomen in der Hauptkette zum Linalool ist nicht ohne weiteres möglich; das letztere bildet sich entweder auf Grund einer sehr komplizierten Isomerisation, oder es steht mit den genannten Aldehyden des Blütestadiums überhaupt nicht in Verbindung, sondern bildet sich selbständig während der weiteren Vegetationsstadien der Pflanze. Viel wahrscheinlicher erscheint der Übergang von Myrcen zum Linalool, wenn zwar dies nur in sehr geringer Menge im Öl enthalten ist. Bei der Hydratation von Myrcen kann Linalool entstehen.

Die Aldehyde des Blütestadiums können auch praktischen Wert aufweisen. Sie geben bei der Hydrogenisation, wie es im experimentellen Teil gezeigt ist, die gesättigten Decyl- und Isodecylaldehyde, die in der Parfümerieindustrie als Fixateure Verwendung finden können.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung diente das Öl, das durch Wasserdampfdestillation aus dem grünen Kraut des Coriandrum sativum des Szaratowschen Bezirks erhalten wurde. Die Ausbeute an Öl beträgt 0,1 % auf das Rohgewicht bezogen, wobei die Ernte des Krautes sich auf etwa 4 Tonnen pro Hektar belief. Die Wasserdampfdestillation wurde gleich nach der Mahd vorgenommen, da sonst die Ausbeute stark sank. Der Untersuchung wurde nur das Produkt der 2-stündigen Destillation unterworfen, nicht aber das in den nächsten 2 Stunden übergehende, etwa 20 % der Gesamtausbeute ausmachende Öl. Das ganze, nach Wanzen riechende Öl hatte folgende Konstanten:

$D_{20}^{20} = 0{,}8524$, $n_D^{20} = 1{,}4555$, $\alpha_D = +2{,}55$, S.-Z. = 1,85;

in 70 %igem Alkohol nicht löslich.

Die Aldehydmenge betrug nach der Bisulfitmethode 96 %, nach der Hydroxylamin-Titrierungsmethode 95 %.

Es gelang nicht, die gesamte Aldehydfraktion über die Bisulfitverbindung zu isolieren, da nur ungefähr 5% derselben durch Na-Carbonat oder Säuren regeneriert werden konnten.

Das Öl wurde im Vakuum zuerst in weiteren, dann in engeren Grenzen fraktioniert.

Tabelle 1

Erste Destillation des Öles

Fr.	Siedetemperatur und Drucke	% der Ausbeute bezogen auf das gesamte Öl	$n_D^{15°}$	D_{20}^{20}
1.	45—70°, 10 mm	6	1,4500	0,8204
2.	70—85°, 10 mm	30	1,4490	0,8490
3.	85—95°, 7 mm	33,3	1,4510	0,8560
4.	95—100°, 7 mm	24,4	1,4565	0,8585

Rest: Verharzte Masse 6.

Nach der ersten Destillation wurde der Vorlauf, $Sdp._{10}$ 45 bis 70°, genauer untersucht und durch wiederholte Fraktionierung bei atmosphärischem Druck eine Kohlenwasserstofffraktion vom Sdp. 165—172° abgetrennt.

Nach der Destillation über Natrium siedete sie bei 168–170°. Die Elementaranalyse zeigte, daß wir es mit einem Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{16}$ zu tun haben.

0,1109 g Subst.: 0,3572 g CO_2 und 0,1209 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$ Ber. C 88,23 H 11,76 Gef. C 87,83 H 12,11

Die Konstanten nähern sich denen des Myrcens.

Myrcen nach Kleber[1]). Gef.: D_4^{20} 0,8028 D^{15} 0,8023
n_D^{20} 1,4617 n_D 1,4673

Der Beweis für das Vorliegen von Myrcen wurde durch die Hydrogenisation des Produkts in absolutem Alkohol mit Natrium geliefert. Die hierbei erhaltene Verbindung wurde destilliert und zeigte folgende Konstanten: Sdp. 167—168°, D_4^{20} 0,7795, n_D^{20} 1,4490. Semmler[2]) fand für Dihydromyrcen: Sdp. 171,5—173,5°, D_{20} 0,7802, n_D 1,4501. Zur Identifizierung des Dihydroderivats wurde das Tetrabromid dargestellt, das in sehr geringer Ausbeute in Form von bei 86° schmelzenden Krystallen erhalten wurde; das Tetrabromid des Dihydromycens schmilzt bei 88°.

[1]) Kleber, Ber. **34**, 3126 (1901).
[2]) Semmler, Ätherische Öle **1**, 356 (1906).

Hieraus kann man entnehmen, daß im Vorlauf Myrcen enthalten ist. Die im Verhältnis zu den anderen Bestandteilen sehr geringe Menge gestattete nicht die weitere Identifizierung durch Oxydation.

Sodann wurden die Aldehyde, die den Hauptteil des Öles ausmachten, untersucht.

Die Hauptfraktion des Öles wurde nochmals fraktioniert, wobei folgende Konstanten erhalten wurden:

Tabelle 2

Fraktion	Siedetemp. u. Drucke	% der Ausbeute bezogen auf die Fraktion	% der Ausbeute bezogen auf das gesamte Öl	n_D^{15}	D_{20}^{20}	Menge der Aldehyde in %
1.	70—92° 20 mm	5	1,5	1,4478	0,8306	10
2.	85—88° 10 mm	67	20,1	1,4408	0,8440	100
3.	88—90° 10 mm	22,8	6,84	1,4600	0,8476	100
Rest:	Verharzte Masse	5,2	1,5			

Zur eingehenden Untersuchung wurde die Fraktion 85–88° 10 mm verwendet. Das Semicarbazon dieser Fraktion hatte den Schmp. 155°.

Aus der Elementaranalyse ergibt sich die empirische Formel $C_{10}H_{18}O$.

0,1348, 0,2152 g Subst.: 0,3838, 0,6122 g CO_2, 0,1444, 0,1689 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$	Ber.	C 77,92		H 11,68		O 10,40
	Gef.	„ 77,65, 77,59		„ 11,89, 11,92		„ 10,45, 10,49

Die Bisulfitverbindung war krystallinisch; es konnten aber mit Soda und Wasserdampf nur 5 % Aldehyd regeneriert werden; seine Konstanten waren:

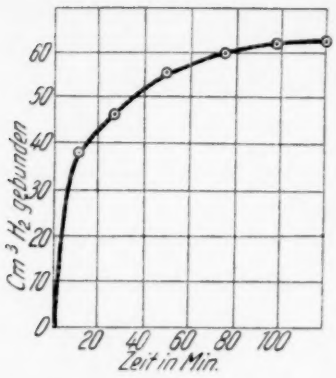
D_{16}^{20} 0,8350, n_D 1,4381, α_D 0

Die Anzahl der Doppelbindungen wurde durch die Brom- und Wasserstoffzahlen bestimmt. Da dies Aldehydgemisch offenbar stark zu Veränderungen neigte, wurde die Bromzahl auf möglichst milde Weise durch Titrierung mit Brom in Chloroformlösung bestimmt.

Gefunden: 1 g Öl bindet 1,049 g Br

Berechnete Bromzahl für die Verbindung mit einer Doppelbindung:
1 g Öl bindet 1,037 g Br

Bestimmung der Wasserstoffzahl nach Hinsberg[1]) mit einem Pd-Katalysator auf Ni—Moor als Träger, Ni—Moor wurde folgendermaßen bereitet: Eine Lösung von Nickelsulfat wurde mit Soda gefällt. Das gut ausgewaschene $NiCO_3$ wurde durch Ameisensäure in das Formiat übergeführt und dieses noch feucht im Rohr mit elektrolytischem Wasserstoff bei 270° bis zu pyrophorem Ni—Moor reduziert. Im übrigen wurde die Vorschrift von Hinsberg befolgt. Die Ergebnisse der Wasserstoffzahlbestimmungen sind in der obenstehenden Kurve wiedergegeben:



	1. Versuch	2. Versuch
Angewandt:	0,3304 g Öl	0,357 g Öl
	0,1 g $PdCl_2$.2 NaCl	0,1 g $PdCl_2$.2 NaCl
	1 g Ni	1 g Ni
	Temp. 18° C	Temp. 18° C
	Druck 76,5 cm	Druck 76,5 cm
	Gebundener Wasserstoff 58,3 ccm	Gebund. Wasserstoff 57,3 ccm

Wasserstoffzahl für 1 g Öl 176,4 und 160,2 ccm

Berechnet für 1 g der Verbindung $C_{10}H_{18}O$ mit einer Doppelbindung: 149 ccm H_2.

Hieraus ergibt es sich, daß die untersuchte Fraktion eine Doppelbindung hat. Die etwas zu hoch ausfallende Wasserstoffzahl darf man der teilweisen reduzierten Aldehydgruppe zuschreiben. Um die Struktur der Aldehyde zu bestimmen, wurde die Fraktion 2 mit $KMnO_4$ in Sodalösung unter Rühren und Kühlen oxydiert.

Genommen: 35 g Öl, 113 g $KMnO_4$, 15 g Na_2CO_3

Der ätherische Extrakt der alkalischen Lösung zeigte, daß keine neutralen Produkte entstanden waren. Nach Ansäuern mit 10-prozent. Schwefelsäure wurde eine im Wasser unlösliche Säure mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde von Spuren der H_2SO_4 mit gesättigter Na_2SO_4-Lösung befreit und über geglühtem Na_2SO_4 getrocknet. Nach Ab-

[1]) Hinsberg u. Iwanow, Journ. d. russ. physik.-chemisch. Gesellschaft 62, 1991 (1930).

destillieren des Äthers wurde die Säure (8 g) im Vakuum bei 5 mm Druck fraktioniert. 1. Fr. 100—110°, 2. Fr. 110—120°. Der Rückstand erstarrte als krystallische Masse. Nach Abscheidung der Krystalle, auch aus dem Kühler, wurden die beiden Fraktionen nochmals destilliert. Die Konstanten der einzelnen Fraktionen sind in nachstehender Tabelle angegeben.

Tabelle 3

Fraktion	Siedetemp. bei 10 mm in °	Menge in g	Erst.-Temp. in °	Schmp. nach d. Krystallisieren in °	D_{20}^{20}	Ag in %	Säurezahl	Mol.-Gew. nach S. Z. gefunden	Mol.-Gew. ber. für	Amid-Schmp. in °
1.	122—124	16	0	16	0,9160	42,70 42,75	387	144,9	$C_8H_{16}O_2$ =144	104,5
2.	140—142	2	10	30—31		39,10	325	172,6	$C_{10}H_{20}O_2$ =172	98

Zur Identifizierung der Säure der 1. Fraktion wurde sie in das Amid übergeführt durch Behandeln mit $SOCl_2$ und nachfolgendes Einleiten von trocknem NH_3 in die ätherische Lösung der Chloranhydride (der Überschuß von $SOCl_2$ war im Vakuum abdestilliert worden). Das aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierte Amid schmolz bei 105,5°.

Die Elementaranalyse der 1. Fraktion gab folgende Resultate:

0,1410, 0,1758 g Subst.: 0,3430, 0,4275 g CO_2, 0,1406, 0,7551 g H_2O.

$C_8H_{16}O_2$ Ber. C 66,66 H 11,11
Gef. „ 66,38, 66,49 „ 11,07, 11,13

Analyse und Konstanten stimmen sehr gut mit denen der n-Octylsäure überein, die geringen Abweichungen dürften auf Spuren von Säure der 2. Fraktion zurückzuführen sein. Im Schrifttum findet man für n-Octylsäure: $Sdp._{10}$ 123,5–124,3°, Schmp. 16° (Stephan[1]), D_4^{20} 0,9139 (Zinke[2]), Amid-Schmp. 105 bis 106° (Hofmann[3]).

Die Säure der 2. Fraktion ist bestimmt n-Decylsäure. Beim Abkühlen erstarrte sie gänzlich zu einer krystallinischen Masse, die nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 31° zeigte.

[1]) Stephan, dies. Journ. (2) **62**, 528 (1900).
[2]) Zinke, Ann. Chem. **152**, 9 (1869).
[3]) Hofmann, Ber. **17**, 1408 (1884).

Die beobachteten Konstanten sind in Tab. 3 aufgeführt. Die Elementaranalyse entspricht gleichfalls der Decylsäure.

0,2107, 0,1352 g Subst.: 0,5377, 0,3454 g CO_2, 0,2228, 0,1740 g H_2O.

$C_{10}H_{20}O_2$	Ber. C 69,76	H 11,62	O 18,62
	Gef. „ 69,59, 69,69	„ 11,75, 11,70	„ 18,66, 18,61

Die Konstanten der n-Decylsäure sind gemäß den Literaturangaben folgende: Sdp.$_{11}$ 145—151°, Schmp. 31,5° (Houben[1]), Amid-Schmp. 98° (Hofmann[2]).

Um die in Wasser löslichen Säuren zu isolieren, wurde die schwefelsaure Lösung der Oxydationsprodukte im Extraktor für Flüssigkeiten 3 Tage lang mit Äther extrahiert. Der Äther hinterließ eine krystalline Masse (4,5 g). Nach Umkrystallisieren aus Wasser schmolzen die Krystalle bei 101°, Säurezahl 887. Die Säure gab die Reaktion mit Ca und entfärbte $KMnO_4$. Es war also Oxalsäure.

Da die Säuren der Reihe C_8 ziemlich mangelhaft beschrieben sind, führten wir unsere Octylsäure in eine Säure von niedrigerem Molekulargewicht über. Zu diesem Zwecke wurde sie a) nach Volhardt-Zelinski bromiert; b) durch Abspaltung von HBr in die ungesättigte Säure übergeführt und c) diese durch Oxydation mit $KMnO_4$ gespalten.

Bromierung der Säure nach Volhardt-Zelinski

Genommen: 11,48 g Säure $C_8H_{16}O_2$; 1,94 g roten Phosphor; 7 ccm Brom.

Um das HBr abzuspalten wurde das gewonnene Bromid 2 Stunden lang mit konz. alkoholischem KOH (50 g KOH) erhitzt. Aus dem K-Salz wurde die ungesättigte Säure durch 20-prozent. H_2SO_4 in Freiheit gesetzt.

Das Resultat der Vakuumdestillation und die Konstanten der Oktylensäure sind in Tab. 4 angegeben.

Tabelle 4

Frakt.	Sdp. bei 10 mm in °	Gewicht	Erstarrungsp.	Refraktion n_D^{20}	D_4^{20}	Säurezahl	Amid.-Schmp.	Mol.-Gew. nach S.-Z. ber.
1	110—120	1 g	−13°	1,4227	0,8979	—	—	—
2	120—122	6 g	−13°	1,4282	0,9199	400	92,94°	140

[1]) Houben, Ber. **35**, 3592 (1902).
[2]) Hofmann, Ber. **15**, 984 (1882).

Die ungesättigte Säure (Fr. 2, Tab. 4) wurde oxydiert.

Genommen: 5,5 g unges. Säure, 20 g $KMnO_4$ (3-prozent. Lösung).

Beim Ansäuern mit 10-prozent. H_2SO_4 wurden 3 g einer öligen Säure ausgeschieden und durch Ätherextraktion im Extraktor für Flüssigkeiten noch 0,95 g Oxalsäure gewonnen. Die Eigenschaften der gewonnenen Säure sind in Tab. 5 angegeben.

Tabelle 5

Sdp.	Erstarrungsp.	Schmp.	D^{20}_{20}	Ag-Salz % Ag	% Ag ber. für $C_6H_{12}O_6$	Amid-Schmp.	Säurezahl	Mol.-Gew. ber. nach der S.-Z.
200°	−20°	−2°	0,9300	48,45	48,21	97°	484	115,9

Die angeführten Eigenschaften kommen denjenigen der Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$, sehr nahe. Diese hat nach den Literaturangaben folgende Konstanten: $Sdp._{738}$ 204°, $D^{20}_{20}=0{,}9294$ (Lieben[1]), Erst.-Punkt −18°, Schmp. −1,5° (Fremd[2]), Amid-Schmp. 98° (Autenrieth[3]).

Aus der 1. Fraktion des Corianderöles ist also Decylsäure $C_{10}H_{20}O_2$ als Oxydationsprodukt des gesättigten Decylaldehyds erhalten worden. Außerdem sind Caprylsäure oder normale Octylsäure und Oxalsäure isoliert worden. Letztere Tatsache läßt auf die Struktur $CH_3(CH_2)_6CH{=}CH{-}CH{=}O$ des Aldehyds im Corianderöl schließen.

Zur eingehenden Untersuchung des Ausgangsaldehydes wurde diese Fraktion des Öles der katalytischen Hydrogenierung mit Palladium und Nickel als Träger unterzogen.

Versuch. Genommen: 15 g Öl, 3 g Ni, 0,3 g $PdCl_2.2\,NaCl$.

Die Hydrierung war nach 2 Tagen fast beendet. Das Hydrierungsprodukt wurde im Vakuum destilliert und die einzelnen Fraktionen untersucht.

Wie aus der Tab. 6 folgt, verläuft der Hydrierungsprozeß hauptsächlich unter Bildung des gesättigten Decylaldehyds.

Durch Silberoxyd wurde er zu Decylsäure oxydiert: Schmp. 31°. Die 2. und 3. Fraktion wurden auf die An-

[1]) Lieben, Ann. Chem. 187, 127, Anm. (1877).
[2]) Fremd, dies. Journ. 3, 232 (1871).
[3]) Autenrieth, Ber. 34, 183 (1901).

wesenheit von Hydroxylgruppen nach der Zerewitinowschen Methode untersucht, zeigten aber nur 1—2% Alkohol. Da die 3. Fraktion eine deutliche Aldehydreaktion zeigte, wurde sie in die Bisulfitverbindung übergeführt, aus welcher jedoch der Aldehyd nicht regeneriert werden konnte.

Tabelle 6

Fraktion	Sdp.	n_D^{20}	D_{20}^{20}	Menge in g	
1.	83—90°	1,4315	0,8340	8	Siedepunkt, Semicarbazon 103° Decylaldehyd
2.	90—95° 10 mm	—	—	2	
3.	95—105° 10 mm	1,4367	0,8391	3	

Aus den Oxydations- und Hydrierungsergebnissen läßt sich der Schluß ziehen, daß die 1. Fraktion des Corianderöles ein Gemisch zweier Aldehyde: Decen-(2,3)-al-(1) und n-Decylaldehyd, ist.

Es sei noch hinzugefügt, daß sich beim Stehen in geschlossenem Kolben im Laufe mehrerer Tage aus der Fraktion 1 Krystalle ausschieden; aus Petroläther umkrystallisiert hatten sie den Schmp. 73°; sie waren in Alkohol und Äther löslich, unlöslich in kaltem Petroläther und Benzol.

Mol.-Gew.: Kryoskopisch in Phenol 300. Nach Rast 175.

Elementaranalyse:

0,1057g Subst.: 0,3231g CO_2, 0,1103g H_2O. C 69,61 H 11,60.

Schmelzpunkt des nicht umkrystallisierten Semicarbazons 89°; es fiel erst nach langem Stehen aus.

Die Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure fiel positiv aus.

Weitere Eigenschaften des in sehr geringer Menge erhaltenen Produktes konnten nicht bestimmt werden; wahrscheinlich ist es sekundärer Herkunft.

Untersuchung der 2. Fraktion des Corianderöles

Die Konstanten der Fraktion sind folgende:

Siedepunkt	n_D^{21}	D_{20}^{20}	Semicarbazon Schmelzp.	% Aldehyde nach der Bisulfitmethode
85—95° 7 mm	1,4500	0,8489	155°	98

Elementaranalyse der Fraktion:

0,2157, 0,2490 g Subst.: 0,6155, 0,7119 g CO_2, 0,2306, 0,2644 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$	Ber.	C 77,92	H 11,68
	Gef.	„ 77,82, 77,97	„ 11,88, 11,80

Um die Struktur der Aldehyde festzustellen, wurde die Fraktion wie oben mit $KMnO_4$ in Natriumcarbonatlösung oxydiert.

Genommen: 30 g der Aldehydfraktion 17 g Na_2CO_3

Nach Abscheidung des neutralen Teiles der Oxydationsprodukte (in welchem Ketone nicht anwesend waren) und Versetzen mit 10-prozent. H_2SO_4 wurden wasserlösliche und wasserunlösliche Säuren ausgeschieden.

a) Die wasserlösliche Säure bestand aus 25 g Oxalsäure und Essigsäure, die bei der Wasserdampfdestillation qualitativ nachgewiesen wurde.

b) Die wasserunlösliche Säure (16 g) wurde im Vakuum destilliert. Die Ergebnisse dieser Destillation und die Konstanten der einzelnen Fraktionen sind in Tab. 7 angegeben.

Tabelle 7

Fraktion	Siedepunkt	Spez. Gew.	Amid-Schmp.	% Ag	Säurezahl	Mol.-Gew. nach der Säurezahl	Schmp.
1.	102—104° 20 mm	0,9120	103°	42,07	379	133,5	— 4°
2.	110—120°	—	—	—	—	—	0°
3.	122—124° 10 mm	0,9160	98°	38,88	327	171	22°

Die 3. Fraktion kommt also der Decylsäure ziemlich nahe, deren Konstanten oben angeführt sind. Die 1. Fraktion unterscheidet sich nach dem Mol.-Gewicht, Siedepunkt und Schmelzpunkt des Amides nur um ein geringes von denen der n-Octylsäure. Wahrscheinlich sind die Konstanten der n-Octylsäure durch Beimengung von Isooctylsäure etwas verändert. Letztere ist, wie unten gezeigt werden wird, das Oxydationsprodukt der Isodecylsäure, die aus der der Hauptkomponente der 3. Fraktion des Corianderöles dargestellt wurde.

Untersuchung der 3. Fraktion des Corianderöles

Die frisch überdestillierte 3. Fraktion wies folgende Konstanten auf:

Siedepunkt	n_D^{20}	Spez. Gew. D_{20}^{20}	Semicarbazon Schmp.	Oxim-Schmp. aus Äther–Alkohol	Elementaranalyse Gef.	Ber. für $C_{10}H_{18}O$
92—94 7 mm	1,4535	0,8538	157°	51° Siedepunkt 133° 9 mm	0,2504 g Subst.: 0,7139 g CO_2, 0,2627 g H_2O C 77,58 H 11,60	C 77,92 H 11,68

Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 112°

Die Bisulfitprobe zeigte 99% Aldehyde an. Um die Struktur der Aldehyde festzustellen, wurden sie durch $KMnO_4$ in Sodalösung oxydiert.

Beschreibung des Versuches

Genommen: 40 g Aldehyd. 125 g $KMnO_4$ (3% Lösung).

Erhalten a) Wasserunlösliche Säure 21 g; b) wasserlösliche Säure: c) neutrale Oxydationsprodukte waren nicht vorhanden.

a) Die Säure wurde dreimal im Vakuum fraktioniert. Nach der 1. und 2. Destillation schieden sich an den Wänden Spuren von Krystallen aus, deren Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte. Bei 140° fingen sie an zu sintern, schmolzen jedoch nicht.

Die Resultate der Fraktionierung sind in Tab. 8 aufgezeichnet.

Tabelle 8

Fraktion	Siedepunkt	D_{20}^{20}	n_D^{20}	Schmelzp. in °	Säurezahl	Ag in %	Elem.-Anal. Gefunden	Amid-Schmp. in °	Elem.-Anal. Ber. für $C_8H_{16}O_2$
1.	110–112	0,9133	1,4305	+ 7	392,38	42,69	0,2867 g Subst.: 0,7024 g CO_2 0,2920 g H_2O	104	C 66,66 H 11,11
2.	115–120 8 mm	0,9143	1,4310	+ 6	385,5	—	C 66,81 H 11,31	—	—

Ber. für $C_8H_{16}O_2$ 389,5

b) Die wasserlösliche Säure wurde durch 72stündige Extraktion mit Äther erhalten: 1. Oxalsäure (Säurezahl der aus Wasser umkrystallisierten Krystalle 886, Schmp. 101°. Entfärbung der $KMnO_4$-Lösung, Fällung durch Ca). 2. Eine geringe Menge Essigsäure und Ameisensäure.

Zur eingehenderen Bestimmung der Struktur des Aldehyds wurde er mit feuchtem Ag_2O oxydiert, um den Zerfall an der Doppelbindung zu vermeiden.

Beschreibung des Versuches:

Angewandt: 30 g Aldehyd, feuchtes Ag_2O, das gut von NaOH befreit war. Die Reaktion ging bei Zimmertemperatur vor sich unter beständigem Rühren mit Ag_2O in der Porzellanschale. Das Gemisch wurde während 12 Stunden stehen gelassen und darauf auf dem Wasserbade bis 50° erwärmt. Der Aldehydgeruch war dann gänzlich verschwunden, auch bei der Behandlung der Reaktionsprodukte mit Äther stellte sich heraus, daß aller Aldehyd gänzlich in Salz übergegangen war. Durch 20prozent. H_2SO_4 wurden 21 g organische Säure abgeschieden, die der Vakuumdestillation unterzogen wurden.

Die Resultate der Vakuumdestillation sind in Tab. 9 wiedergegeben.

Tabelle 9

Siedepunkt	Schmelzp. in °	Säurezahl	Ag in %	n_D^{20}	D_{20}^{20}	Amid-Schmelzp.	Elementar-Analyse
136 8 mm	− 2 bis + 2,5	340 S.-Z. für $C_{10}H_{18}O_2$ 330	39,0 Ber. für $C_{10}H_{17}O_2Ag$ Ag 38,94 $C_{10}H_{19}O_2Ag$ Ag 38,66	1,4590	0,9255	117°	0,1512 g Subst.: 0,4187 g CO_2, 0,1466 g H_2O C 70,48 H 10,77 $C_{10}H_{18}O_2$ Ber. C 70,59 H 10,46

Danach haben wir es mit einer der Decylensäuren zu tun. Da diese in der Literatur sehr mangelhaft beschrieben sind und man nach den erhaltenen Konstanten nicht über die

Stellung der Doppelbindung urteilen konnte, wurde die ungesättigte Säure weiter untersucht.

Oxydativer Abbau der ungesättigten Säure $C_{10}H_{18}O_2$ mit wäßriger $KMnO_4$-Lösung

Angewandt: 21 g Säure $C_{10}H_{18}O_2$, 15 g Na_2CO_3 und die äquivalente Menge 1prozent. $KMnO_4$-Lösung. Die Oxydation wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen. Dabei wurden erhalten:

a) Wasserunlösliche Säure: sie bestand aus öldurchtränkten Krystallen.

b) Wasserlösliche Säuren.

Neutrale Oxydationsprodukte waren nicht anwesend.

A. Die wasserunlösliche flüssige Säure wurde fraktioniert. Die Eigenschaften der Destillate sind in Tab. 10 beschrieben.

Tabelle 10

Fr.	Siedepunkt	Schmp.	S.-Z.	Ag in %	D_{20}^{20}	Elementar-Analyse	Amid-Schmp.	Mol.-Gew. nach S.-Z.
1.	116	+ 6,5°	398,42	42,83	0,9147	0,1643 g Subst.: 0,4001 g CO_2, 0,1637 g H_2O.	105°	144
2.	bis 146 10 mm	+ 3	362			C 66,41 H 11,07		

Die krystalline Säure, von der 1 g nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und hernach aus heißem Wasser erhalten worden war, zeigte den Schmp. 124°.

Die Konstanten der krystallinen Säure sind folgende:

Tabelle 11

Schmp.	Säurezahl	Ag in %	Elementar-Analyse I.	Elementar-Analyse II.	Ber. für $C_{10}H_{20}O_4$
124°	292 (Mol.-Gew.) 192	35,97	Subst.: 0,1723 g 0,3730 g CO_2 0,1532 g H_2O 59,04% C 9,88% H	Subst.: 0,1259 g 0,2736 g CO_2 0,1142 g H_2O 59,27% C 10,08% H	58,82% C 9,80% H

Die Struktur der Krystalle vom Schmp. 124° konnte nicht bestimmt werden, da ihre Menge zu gering war. Die Ver-

mutung, es sei das intermediär erhaltene Oxydationsprodukt eine Dioxysäure, konnte nur durch Elementaranalyse und Säurezahl bekräftigt werden.

B. Die wasserlöslichen Säuren bestanden aus:

1. Oxalsäure 3 g.
2. Essigsäure, qualitativ bestimmt.
3. Ameisensäure, qualitativ bestimmt.

Die große Menge von Oxalsäure, die sich beim oxydativen Abbau des untersuchten Aldehyds und der ungesättigten Säure $C_{10}H_{18}O_2$ bildete, weist darauf hin, daß wir es in der 3. Fraktion der Corianderöle mit einem Aldehyd oder Aldehydgemisch zu tun haben, dessen Doppelbindung in α-Stellung zur Carbonylgruppe steht. Um die Struktur des anderen Teils der Kette, die als Säure $C_8H_{16}O_2$ ausgeschieden war, festzustellen, wurde sie abgebaut durch Bromierung nach Hell-Volhardt-Zelinski, Abspaltung von HBr und Oxydation der ungesättigten Säure.

Zur Bromierung wurden genommen: 14,5 g der frisch überdestillierten Säure $C_8H_{16}O_2$ 1,8 g roter Phosphor, 22,5 g Brom. An Bromid wurden 29 g erhalten. Letzteres wurde zur Abspaltung des HBr mit einer konz. Alkohollösung von 25 g KOH behandelt.

Aus dem entstandenen K-Salz wurden mit 20-prozent. H_2SO_4 10,5 g Säure erhalten.

Das Resultat der Fraktionierung der erhaltenen Säure ist in Tab. 12 dargestellt.

Tabelle 12

Fraktion	Siedepunkt	Ausbeute in g	n_D^{19}	D_{20}^{20}	Schmp.	Säurezahl	Mol.-Gew. nach der Säurezahl
1.	115—118°	4,2	1,4280	0,9350	+ 4°	395,5	141,8
2.	120—125°	5,5	1,4310	0,9333	+ 5,5°	397	141,3

Da die erhaltenen Konstanten mit keiner der in der Literatur beschriebenen Säuren der Reihe $C_8H_{16}O_2$ nahe übereinstimmen, wurde sie mit $KMnO_4$ in Sodalösung unter Erwärmung bis 40° abgebaut.

Die dadurch erhaltene wasserunlösliche Säure zeigte bei der Vakuumdestillation folgende Eigenschaften (Tab. 13).

Tabelle 13

Fraktion	Siedepunkt	Säurezahl	Schmelzpunkt	n_D^{19}	$D\frac{20}{20}$	Amid-Schmp.	Mol.-Gew. nach der Säurezahl
1.	95—97° 10 mm	482	n. bei 18°	1,4270	0,9490	118°	116,5
2.	97—100° 10 mm	481	− 2° erstarrt bei − 15°	1,4150	0,9304	98°	116,5

Die Ergebnisse für die Säure aus Fraktion 1 stimmen sehr gut für Isobutylessigsäure,

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH-CH_2-CH_2-COOH\,,$$

die Konstanten der 2. Fraktion sind denjenigen der n-Capronsäure fast gleich.

Außer den angegebenen wasserunlöslichen Säuren wurden durch dauernde Ätherextraktion der wäßrigen Lösung 1,2 g Oxalsäure und 0,5 g eines krystallinen Produkts vom Schmp. 175° und der Säurezahl 958,2 ausgeschieden; das stimmt auf Bernsteinsäure, die als Resultat der weitgehenderen Oxydation der Isobutylessigsäure erhalten wurde. Wegen der geringen Menge gelang es nicht, sie in reinem Zustande darzustellen.

Die Ergebnisse der Untersuchung der 3. Corianderölfraktion sind folgende:

Die 3. Hauptfraktion besteht aus einem Gemisch von zwei Aldehyden, die durch Fraktionierung nicht getrennt werden konnten. Beide Aldehyde ändern mit der Zeit Geruch und Konsistenz und können nicht aus der Bisulfitverbindung regeneriert werden. Die letztere Tatsache kann man durch die Stellung der Doppelbindung zur Carbonylgruppe erklären. Das $NaHSO_3$ lagert sich wahrscheinlich auch an die Doppelbindung. Die Struktur der Aldehyde wird durch oxydativen Abbau mit $KMnO_4$ bewiesen. Dabei wurden Oxalsäure und Säuren der Reihe $C_8H_{16}O_2$ erhalten. Der endgültige Beweis der Struktur der Säuren ist durch ihre Überführung in die Hexylsäuren geliefert, die mit der in der Literatur beschriebenen Capronsäure und Isobutylessigsäure übereinstimmen.

Auf Grund der Ergebnisse des oxydativen Abbaus wird den Aldehyden des Corianderöles der 3. Fraktion folgende Struktur zugeschrieben:

I. $CH_3(CH_2)_6—CH=CH—C<^{O}_{H}$ oder Decen-(2)-al-(1)

und

II. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH(CH_2)_4—CH=CH—C<^{O}_{H}$ oder Methyl-(8)-nonen-(2)-al-(1)

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht den Laborantinnen T. W. Wladimirowa u. T. N. Naugolnaja meinen Dank für die technische Hilfe bei der Ausführung der Arbeit auszudrücken.

Schlußfolgerung

1. Das ätherische Corianderöl des Blütestadiums besteht aus einem Gemisch von Aldehyden: 10% n-Decylaldehyd und 2 Isomeren des Decylenaldehyds: Decen-(2)-al-(1) und Methyl-(8)-nonen-(2)-al-(1). Durch Fraktionierung läßt sich das Gemisch nicht trennen. In der Kohlenwasserstofffraktion ist Myrcen enthalten.

2. Der Beweis für die Konstitution der Aldehyde wurde einerseits durch katalytische Hydrogenisation mit $PdCl_2$ und Ni und andererseits durch oxydativen Abbau mit $KMnO_4$ in Sodalösung geliefert. Hierbei entstanden: Decylsäure, Octylsäuren und Oxalsäure. Die Struktur der Octylsäuren wurde durch Abbau bis zu den Hexylsäuren über die α-Bromsäuren und Oxydation der daraus erhaltenen ungesättigten Säuren $C_8H_{14}O_2$ zu den Säuren $C_6H_{12}O_2$ bewiesen. Letztere bestanden aus n-Capronsäure und Isobutylessigsäure.

3. Es läßt sich kein genetischer Zusammenhang zwischen den beschriebenen Aldehyden des Corianderöles aus dem Blütestadium der Pflanze und den Bestandteilen des Öles der reifen Pflanze finden, welch' letzteres hauptsächlich aus Linalool besteht, da die Struktur dieser Verbindungen zu verschieden ist. Wahrscheinlicher scheint die Bildung des Linalools aus Myrcen. Letzteres wurde in der Kohlenwasserstofffraktion festgestellt, die nur 5% des Corianderöles ausmacht; ihre Bedeutung ist aber möglicherweise eine erhebliche, da sich Dank dem Myrcen der Übergang zu Linalool erklären läßt.

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

Zur Kenntnis des Chrysens, I

Von **Konrad Funke** und **Eugen Müller**

(Eingegangen am 11. Dezember 1935)

Das Chrysen ist bisher verhältnismäßig wenig bearbeitet worden. Genauer wurde die Oxydation[1]) und der oxydative Abbau[2]), sowie die Hydrierung[3]) studiert, während über Substitutionsregelmäßigkeiten eingehende Studien fehlen. Die Absicht vorliegender Arbeit war nun, in dieser Hinsicht weiter in die Kenntnis des Chrysens einzudringen, um damit einen Beitrag zur Feinstruktur hochkondensierter Ringsysteme zu liefern.

Aus der großen Zahl der Möglichkeiten wurde vor allem die Friedel-Craftssche Reaktion herausgegriffen, um aus den entstandenen Ketonen durch Reduktion zu Homologen zu gelangen, die auf anderem Wege[4]) nicht darstellbar waren.

Der einzige Versuch, der in dieser Richtung unternommen wurde, stammt von Liebermann und Zsuffa[5]), die bei Einwirkung von Oxalylchlorid und Aluminiumchlorid auf Chrysen eine Chrysenmonocarbonsäure erhielten. Weitzenböck und Lieb[6]) haben später im Verlauf ihrer Chrysensynthese die Chrysen-1-carbonsäure erhalten, welche mit obiger Säure nicht identisch ist. Aus dem Verlauf der Oxydation des Chrysens geht hervor, daß die Stellen 1 und 2 die empfindlichsten sind.

---

[1]) Ber. **7**, 782 (1874); Ber. **23**, 2433 (1890).
[2]) Ber. **26**, 1745 (1893); Ann. Chem. **311**, 257 (1900).
[3]) Ber. **65**, 883 (1932); Ztschr. angew. Chem. **48**, 368 (1935).
[4]) Chem. Zentralbl. **1931**, II, 2461.
[5]) Ber. **44**, 207 (1911).
[6]) Monatsh. **33**, 549 (1912).

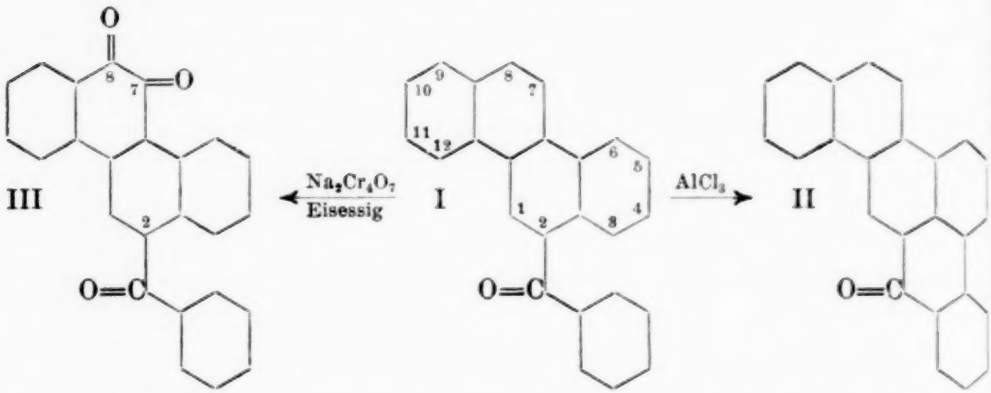
Es war daher berechtigt, der zweiten Säure die Bezeichnung einer Chrysen-2-carbonsäure zu geben.

Wir haben unsere Versuche mit der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chrysen begonnen. Dabei bildet sich, wenn man in Schwefelkohlenstoffsuspension arbeitet, in sehr guter Ausbeute ein einziges Monobenzoylchrysen vom Schmp. 190°, das sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe löst. Die Versuchsbedingungen können sich scheinbar in weiten Grenzen halten. Ein Isomeres konnte bisher nicht aufgefunden werden. Bei Einwirkung von Acetylchlorid unter ähnlichen Bedingungen ist es uns hingegen gelungen, zwei isomere Acetylchrysene vom Schmp. 144° und 254°, das erste in weit überwiegender Ausbeute, zu fassen, wobei die Trennung mittels der verschiedenen Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff gelang.

Welche Stellen besetzen diese Acylreste? Wir konnten in erster Linie feststellen, daß im Monobenzoylchrysen und im Monoacetylchrysen vom Schmp. 144°, das in reichlicher Menge entsteht, die Säurereste an derselben Stelle haften, indem wir das Acetyl- in das Benzoylchrysen überführten. Bei der Oxydation des Acetylchrysens (Schmp. 144°) mit Hypochloritlauge bildet sich eine Chrysenmonocarbonsäure vom Schmp. 308°, die aus Nitrobenzol in fast farblosen Nadeln krystallisiert. Sie schien also mit der Säure, die Liebermann gefunden hatte, identisch zu sein, obwohl deren Schmelzpunkt mit 303° angegeben wurde. Zur Identifizierung der beiden Säuren wurde die Einwirkung von Oxalylchlorid bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid auf Chrysen wiederholt. Nach diesem Verfahren gestaltet sich die Reinigung der Säure schwieriger, weshalb auch der Schmelzpunkt zu tief gefunden worden war. Nach oftmaligem Umkrystallisieren stieg er jedoch auch hier auf 308° an, der Mischschmelzpunkt mit der Säure aus der Friedel-Craftsschen Reaktion zeigte keine Depression. Die Säure wurde noch durch den Äthylester charakterisiert.

Führt man die durch Oxydation erhaltene Säure in das Säurechlorid über und läßt es mit Benzol und Aluminiumchlorid reagieren, so erhält man ein Benzoylchrysen (I), das in allen Eigenschaften mit dem direkt erhaltenen Produkt übereinstimmt. Aus dieser Versuchsreihe geht mit einiger Wahrscheinlichkeit hervor, daß die Stelle 2 bei der Friedel-

Craftsschen Reaktion am reaktionsfähigsten ist. Um dies zu erhärten, wurde mit dem Benzoylchrysen eine Aluminiumchlorid-Backschmelze durchgeführt, da nur dann Kondensation eintreten kann (vorausgesetzt, daß kein Stellungswechsel nach Art der Friesschen Verschiebung eintritt), wenn die Benzoylgruppe an der Stelle 2 (oder 3) sitzt. Tatsächlich bildet sich ein braunes Kondensationsprodukt, das andere Eigenschaften als das Ausgangsmaterial aufweist, jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es dürfte ein bisher nicht bekanntes Naphth-benzanthron (II) sein.



Die Oxydation des 2-Benzoylchrysens mit Natriumbichromat in Eisessiglösung liefert ein in prächtigen Drusen krystallisierendes, zinnoberrotes Chinon, dem man wohl die Bezeichnung 2-Benzoyl-chrysen-7,8-chinon (III) geben darf. Die Oxydation eines Monoderivates verläuft also analog der des Chrysens selbst.

Die Untersuchung des isomeren Acetylchrysens vom Schmelzpunkt 254°, das voraussichtlich ein 1-Derivat sein wird, ist im Gange.

Zur Darstellung von Homologen, die nach der Fittigschen Methode nicht gelingt, wurden die Acylderivate der Reduktion nach Clemmensen unterworfen. Die Reduktion verläuft in allen Fällen bis zu den Kohlenwasserstoffen; es wurden auf diesem Wege das 2-Benzylchrysen und die 1- und 2-Äthylchrysene dargestellt. Im experimentellen Teil ist zur Charakterisierung des 2-Äthylchrysens noch seine Bromierung beschrieben.

Experimenteller Teil

2-Benzoylchrysen

15 g Chrysen werden feinst gepulvert in 500 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert und hierauf 25 ccm Benzoylchlorid und 15 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Das Gemisch färbt sich sofort lebhaft rot, starke Chlorwasserstoffentwicklung setzt ein. Man läßt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und kocht dann bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung (2—3 Stdn.). Man destilliert 300 ccm Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt mit Eis und Salzsäure und destilliert den restlichen Schwefelkohlenstoff ab. Das weiße, abgeschiedene Produkt wird mehrmals mit Wasser ausgekocht und heiß abgesaugt. Nach dem Trocknen wird die 16 g betragende Menge aus 120 ccm Toluol umkrystallisiert: farblose Blättchen vom Schmp. 191° (unkorr.), die sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe lösen. Unter der Analysenquarzlampe schwach blaue Farbe.

3,617, 3,570 mg Subst.: 12,01, 11,84 mg CO_2, 1,56, 1,60 mg H_2O.

$C_{25}H_{16}O$ Ber. C 90,33 H 4,86 Gef. C 90,55, 90,44 H 4,82, 5,01

1- und 2-Acetylchrysen

10 g Chrysen werden feinst pulverisiert, in 250 ccm Schwefelkohlenstoff suspensiert und 60 ccm Acetylchlorid und 10 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid zugefügt. Das Gemisch färbt sich sofort lebhaft orange; Chlorwasserstoff entweicht. Man läßt 12 Stunden stehen und kocht noch 6 Stunden bis zum gänzlichen Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung. Nach dem Abdestillieren von 150 ccm Schwefelkohlenstoff wird mit Eis und Salzsäure zersetzt und der restliche Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Absaugen, Trocknen, Rohausbeute: 10,8 g.

Zur Trennung der Isomeren wird das hellbraune Rohprodukt mit 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff einige Zeit gekocht und vom Unlöslichen abfiltriert. Aus der Tetrachlorkohlenstofflösung fällt beim Erkalten eventuell noch etwas schwer lösliches hochschmelzendes 1-Acetylchrysen in Nadeln aus, die die Oberfläche bedecken. Nach 1-tägigem Stehen werden die Nadeln abgesaugt und mit dem Rückstand zusammen in etwa 80 ccm Benzol gelöst. Aus dieser Lösung erhält man nach even-

tuellem Einengen 0,5—1,00 g fast farblose Nadeln, welche in 30 ccm Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert werden. Schmp. 254° (unkorr.), Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure gelb.

Die braun gefärbte Tetrachlorkohlenstofflösung wird möglichst weit eingeengt und stehen gelassen. Nach längerer Zeit fallen 6—7 g des niedrig schmelzenden, leicht löslichen Acetylisomeren aus. Die abgesaugten Krystalle werden in 180 ccm Alkohol gelöst; es krystallisieren gelblich braune Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde dieses Acetylchrysen mit einem Schmelzpunkt von 144° (unkorr.) analysenrein erhalten. Auch dieses löst sich in konz. Schwefelsäure gelb.

1-Acetylchrysen, Schmp. 254°.

4,057 mg Subst.: 13,27 mg CO_2, 1,90 mg H_2O.

$C_{20}H_{14}O$ Ber. C 88,86 H 5,22 Gef. C 89,19 H 5,24

2-Acetylchrysen, Schmp. 144°.

3,876 mg Subst.: 12,62 mg CO_2, 1,89 mg H_2O.

$C_{20}H_{14}O$ Ber. C 88,86 H 5,22 Gef. C 88,80 H 5,45

Chrysen-2-carbonsäure aus 2-Acetylchrysen

3 g 2-Acetylchrysen und 70 ccm Hypochloritlauge 50-prozent. (bereitet nach Graebe, Ber. **35**, 2754) werden 3 Stdn. bei gelindem Sieden erhalten. Der beim Abkühlen erhaltene Brei wird mit Wasser verdünnt, genutscht und der Rückstand nochmals mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate enthalten das Natriumsalz der Säure. Der Rückstand wird abermals 2 Stdn. mit 20 ccm 50-prozent. Chlorlauge erhitzt, der abermalige Rückstand so oft dieser Operation unterworfen, bis nahezu alles zur Säure oxydiert ist. Die vereinigten Filtrate werden mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure sauer gemacht, wobei die entstandene Säure in rosagefärbten Flocken ausfällt. Zur Reinigung wird sie zweimal in verdünntem Ammoniak gelöst und zur Klarheit filtriert. Nach neuerlicher Fällung wird mit etwa 500 ccm Alkohol ausgekocht, wobei die Säure teilweise in Lösung geht und aus dem Filtrat in Nadeln krystallisiert. Der sehr reine Rückstand wird aus 70 ccm Nitrobenzol umkrystallisiert: 2,5 g Ausbeute. In konz. Schwefelsäure keine Färbung, Schmp. 308° (unkorr.).

3,897 mg Subst.: 11,98 mg CO_2, 1,59 mg H_2O.

$C_{19}H_{12}O_2$ Ber. C 83,79 H 4,45 Gef. C 83,85 H 4,57

Chrysen-2-carbonsäure nach Liebermann-Zsuffa[1])

5 g Chrysen werden feinst gepulvert in 35 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert und unter mechanischem Rühren und bei Eiskühlung 12 ccm Oxalylchlorid und 2,5 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich nach 1 Stunde rot, die HCl-Entwicklung ist schwach. Nach 12 Stunden wird mit Eis und Salzsäure zersetzt. Das Produkt wird mehrmals mit Natronlauge ausgekocht, filtriert und mit Säure gefällt, genutscht. Nach dem Trocknen wurde mehrmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert und der Schmelzpunkt bei 304° gefunden. Zur weiteren Reinigung wird einmal aus Xylol umkrystallisiert und dann noch mehrmals aus Nitrobenzol bis zum richtigen Schmelzpunkt von 308°. Der Mischschmelzpunkt mit der durch Oxydation des 2-Acetylchrysens (Schmp. 144°) erhaltenen Säure zeigte keine Erniedrigung.

Chrysen-2-carbonsäure-chlorid

0,5 g Chrysen-2-carbonsäure werden mit 5 ccm Benzoylchlorid 15 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fallen nach einigen Stunden die gelben Nadeln des Säurechlorids aus. Nach 1-tägigem Stehen wird abgesaugt, mit trocknem Benzol das Benzoylchlorid gründlich weggewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist in diesem Zustande bereits analysenrein und kann zu allen Umsetzungen verwendet werden. Ausbeute: 0,4 g, Schmp. 167° (unkorr.) unter Zersetzung.

3,971 mg Subst.: 11,47 mg CO_2, 1,43 mg H_2O.

$C_{19}H_{11}OCl$ Ber. C 78,47 H 3,81 Gef. C 78,77 H 4,03

Chrysen-2-carbonsäure-äthylester

0,3 g Säurechlorid werden mit 10 ccm absolutem Alkohol 2 Stunden gekocht. Das Säurechlorid geht rasch in Lösung, während des Kochens krystallisiert schon ein Teil des Esters aus. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und die 0,2 g aus 30 ccm Alkohol umkrystallisiert. Nach Kochen mit Tierkohle und etwas Einengen krystallisiert das Produkt in sechseckigen Plätt-

[1]) Ber. 44, 207 (1911).

chen aus, die bei 124° unscharf schmelzen. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: grüngelb.

4,201 mg Subst.: 11,92 mg CO_2, 2,07 mg H_2O.

$C_{21}H_{16}O_2$ Ber. C 83,97 H 5,37 Gef. C 83,89 H 5,51

2-Benzoylchrysen aus Chrysen-2-carbonsäurechlorid

0,2 g Säurechlorid feinst gepulvert werden in 10 ccm getrocknetem Benzol gelöst und nun 0,5 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot. Nach 15-minutigem Erwärmen am Wasserbade wird mit Eis und Salzsäure zersetzt. Das gelbbraune Rohprodukt wird in Eisessig gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Nach eintägigem Stehen fielen etwas harzige Verunreinigungen aus. Von diesen wird abfiltriert und das 2-Benzoyl-chrysen mit Wasser ausgefällt. Das Produkt muß nun neuerlich mit Äther gekocht werden, um eine gelb gefärbte Verunreinigung zu entfernen. Nach dem neuerlichen Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt es bei 189° (unkorr.). Der Mischschmelzpunkt mit dem 2-Benzoylchrysen, das bei der Friedel-Craftsschen Reaktion aus Chrysen und Benzoylchlorid erhalten wurde, zeigt keine Erniedrigung. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: tiefrot.

Aluminiumchlorid-Backschmelze des 2-Benzoylchrysens

1 g 2-Benzoylchrysen werden mit 5 g Aluminiumchlorid feinst verrieben und in einem Kölbchen im Ölbad bei etwa 130° 2 Stunden erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit Eis und Salzsäure zersetzt, gut mit Wasser ausgekocht und getrocknet. Ausbeute: 0,9 g. Es gelang nicht, trotz vielfacher Änderung der Versuchsbedingungen, das braune Produkt zur Krystallisation zu bringen. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: weinrot mit brauner Fluorescenz.

2-Benzoyl-chrysen-7,8-chinon

5 g 2-Benzoylchrysen und 20 g Natriumbichromat werden in 75 ccm Eisessig 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Schon während der ersten Stunden scheiden sich die zinnoberroten Krystalle

des sich bildenden Chinons aus. Es wird in Wasser gegossen, wobei die gelösten Anteile des Chinons in gelben Flocken gefällt werden. Es wird aus 350 ccm Eisessig umkrystallisiert, woraus das Chinon in zinnoberroten Drusen krystallisiert. Nach öfterem Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 249° bis 250° (unkorr.) an. Auch Toluol eignet sich zur Krystallisation. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: rotviolett.

3,822 mg Subst.: 11,64 mg CO_2, 1,44 mg H_2O.

$C_{25}H_{14}O_3$ Ber. C 82,85 H 3,90 Gef. C 83,07 H 4,21

2-Benzyl-chrysen

1 g 2-Benzoylchrysen wird in 40 ccm Eisessig gelöst und nach Clemmensen mit 15 g amalgamierten Zinkspänen und 10 ccm konz. Salzsäure der Reduktion unterworfen, indem 3 Stunden zum Sieden erhitzt wird. Alle 30 Minuten werden 5 ccm Salzsäure nachgegeben. Das Benzylchrysen scheidet sich in grünlich weißen Krusten am Zink ab. Das über Nacht ausgefallene teilweise nadelförmige Produkt wird abgesaugt. Rohausbeute: 0,75 g. Es wird in 70 ccm Aceton gelöst und nach mehrmaligem Umkrystallisieren in fast farblosen Nadeln erhalten. Schmp.: 200° (unkorr.). Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen: stahlblau.

4,270 mg Subst.: 14,80 mg CO_2, 2,21 mg H_2O.

$C_{25}H_{18}$ Ber. C 94,30 H 5,70 Gef. C 94,54 H 5,79

1-Äthyl-chrysen

0,1 g 1-Acetylchrysen (Schmp. 254°) werden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 2 g amalgamierten Zinkspänen und 5 ccm konz. Salzsäure 5 Stunden erhitzt. Stündlich wird 1 ccm Salzsäure, nach 3 Stunden 5 ccm Eisessig nachgegeben. Nach längerem Stehen fällt etwas Äthylchrysen aus. Weiteres Produkt wird durch Auskochen der Zinkspäne mit Eisessig und Fällen der Eisessiglösungen mit Wasser gewonnen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man das 1-Äthylchrysen in Blättchen vom Schmp. 236° (unkorr.).

3,945 mg Subst.: 13,57 mg CO_2, 2,22 mg H_2O.

$C_{20}H_{16}$ Ber. C 93,71 H 6,29 Gef. C 93,83 H 6,30

2-Äthyl-chrysen

1 g 2-Acetyl-chrysen (Schmp. 144°) wird in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 15 g amalgamierten Zinkspänen und 10 ccm konz. Salzsäure 5 Stunden erhitzt. Die Gewinnung des Rohproduktes verläuft analog wie beim 1-Äthylchrysen. So gewonnene 0,5 g werden in 30 ccm Alkohol gelöst, filtriert. Bei Zusatz weniger Tropfen Wasser krystallisiert das 2-Äthylchrysen in Nadeln aus. Schmp. 126° (unkorr.). Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen: blauviolett.

3,708 mg Subst.: 12,74 mg CO_2, 2,07 mg H_2O.

$C_{20}H_{16}$ Ber. C 93,71 H 6,29 Gef. C 93,71 H 6,25

Brom-2-äthylchrysen

1 g 2-Äthylchrysen werden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 0,7 g Brom 2 Stunden erhitzt. Nach 12-stündigem Stehen werden die ausgefallenen Krystalle abgesaugt und 2-mal aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 122° (unkorr.).

4,042 mg Subst.: 10,49 mg CO_2, 1,64 mg H_2O.

$C_{20}H_{15}Br$ Ber. C 71,64 H 4,51 Gef. C 70,76 H 4,54

Die Mikroanalysen wurden im hiesigen Institut von Herrn cand. phil. Kurt Scholtis ausgeführt.

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium des Staatsinstituts für angewandte Chemie, Leningrad (U.S.S.R.)

Über die Struktur der synthetischen Kautschukarten: Polychloroprene

Von **A. L. Klebansky** und **W. G. Wassiljewa**

(Eingegangen am 6. September 1935)

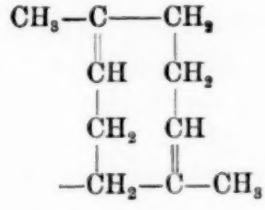
Die Ozonisierungsmethode ist eine der erfolgreichsten und genauesten Methoden zur Bestimmung der Struktur des Kautschuks.

Diese Methode ist zuerst von Harries[1]) und seinen zahlreichen Mitarbeitern angewandt worden zur Bestimmung der Struktur verschiedener natürlicher und synthetischer Kautschukarten.

Harries erhielt bei der Ozonisierung der Lösung des natürlichen Kautschuks Ozonide, deren Zersetzungsprodukte Lävulinsäure und Lävulinaldehyd sind. Damit ist der Beweis geliefert worden, daß die Bindung der Isoprenreste im Kautschukmolelekül regelmäßig in der Stellung 1,4—1,4 stattfindet.

Auf diese Weise sind die Grundmoleküle des Kautschuks und die Art ihrer Aneinanderkettung bestimmt worden. Durch diese Forschungen ist aber nicht entschieden worden, ob die Moleküle des Kautschuks eine offene Kette oder ringförmig sind.

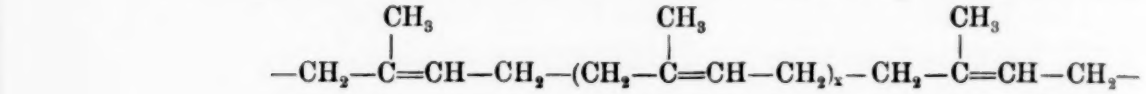
Zu Beginn seiner Untersuchungen auf diesem Gebiet gab Harries dem Kohlenwasserstoff, der dem Kautschuk zugrunde liegt, die nachstehende Formel:



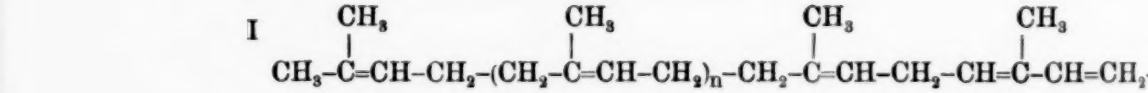
[1]) Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten.

Damit sollte natürlich nichts über die Größe des Kautschukmoleküls gesagt sein. Späterhin sprach Harries sich dafür aus, daß man eine Ringerweiterung des Kautschukmoleküls annehmen müsse, die Größe des Ringes blieb jedoch unbestimmt.

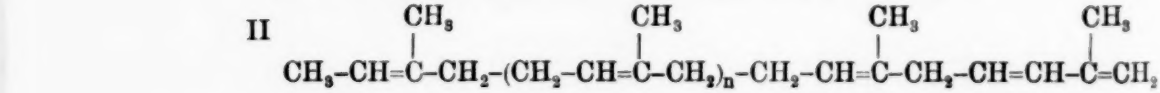
Nach den neuesten Anschauungen über die Struktur des Kautschuks, die sich auf physikalisch-chemische Bestimmungen gründen, wird dem Molekül nachstehende Formel zugeschrieben:



Ein solches Kautschukmolekül kann nach den Angaben von Staudinger bis 2000 Isoprenmoleküle enthalten[1]). Um das Molekulargewicht des Kautschuks und seine Struktur zu bestimmen, wendete Pummmerer[2]) rein chemische Methoden an. Zu diesem Zwecke versuchte er die „Endgruppen" der Kautschukkette, die sich von den inneren Gliedern unterscheiden müßten, zu fassen und quantitativ zu bestimmen. Im Falle der Struktur I mußten seiner Meinung nach bei der Ozonisierung Aceton, Lävulinaldehyd, Malondialdehyd, Methylglyoxal und Formaldehyd erhalten werden

I 

Struktur II müßte Acetaldehyd, Lävulinaldehyd, Acetessigaldehyd, Methylglyoxal und Formaldehyd ergeben.

II 

Obgleich es Pummerer nicht gelang, die Endprodukte zu fassen, meint er doch, daß diese Frage durch weitere methodische Ausarbeitung lösbar sei. Dieser Schluß ist aber wahrscheinlich irrtümlich, da bei dem hohen Molekulargewicht des Kautschuks (100—120 Tausend und mehr) die Endgruppen nicht durch gewöhnliche chemische Methoden bestimmt werden

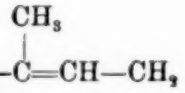
---

[1]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932, S. 393 ff.

[2]) R. Pummerer u. a., Über den Ozonabbau des Kautschuks, Ber. 64, 809 (1931).

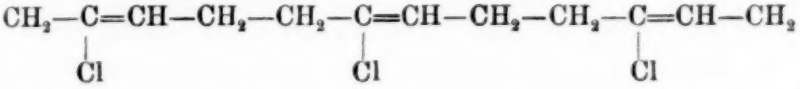
können. Das wird auch durch die Untersuchungen Pummerers bestätigt.

Die eingehende Ausarbeitung der Ozonisierungsmethoden von Pummerer und seine fast quantitativen Resultate bestätigen eindeutig, daß der Kautschuk aus Isopenten-Grundmolekülen (III) aufgebaut ist.



III

Für den synthetischen Chloroprenkautschuk stellte Carothers[1]) folgende Formel auf:



Diese Formel, die ein Analogon des natürlichen und des normalen synthetischen Kautschuks ist, wird durch folgendes bestätigt: 1. Bildung der Bernsteinsäure bei der Oxydation des Chloroprenkautschuks durch Salpetersäure; 2. Beständigkeit des Chlors bei der Einwirkung von Alkalien; 3. einige physikalische Eigenschaften, z. B. die Molekularrefraktion. Carothers hat ferner festgestellt, daß bei der Polymerisation des Chloroprens in Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen verschiedene Typen von Polymeren entstehen, unter denen hauptsächlich das α-, μ- und ω-Polymere zu unterscheiden sind.

Das α-Polymere des Chloroprens ist eine weiche, plastische Masse, löslich in Chloroform, CCl_4, Benzol, Xylol, Chlorbenzol; fast unlöslich nach unseren Beobachtungen in Diäthyläther, Äthylacetat, Benzin, Petroläther; seine Eigenschaften erinnern an die des nicht vulkanisierten Kautschuks. Es verwandelt sich, wenn es nicht stabilisiert ist, von selbst in das μ-Polymere, das dem normalen vulkanisierten Kautschuk entspricht. Dieses ist eine elastische sehr feste Masse; es löst sich nicht, sondern quillt stark in Chloroform, CCl_4, CS_2, Benzol, Nitrobenzol, Pyridin, Anilin, Äthylacetat und Äther. (Manche Eigenschaften des μ-Polymeren — wie z. B. die Quellungsfähigkeit und Elastizität — hängen bis zu gewissem Grade von den Entstehungsbedingungen ab.

[1]) Carothers, Journ. Am. Chem. Soc. **53**, 4203 (1931).

Unseren Beobachtungen gemäß verwandelt sich das μ-Polymere bei längerer Einwirkung von Chloroform in Gegenwart von Luft in die in Chloroform lösliche Modifikation um. Man braucht dazu ungefähr 2 Monate. In die lösliche Modifikation verwandelt es sich auch bei kurzer Behandlung mit Ozon in einer Menge, die bei weitem nicht zur Ozonisierung ausreicht.

Nach der Ansicht von Carothers besteht das μ-Polymere aus drei dimensionalen Makromolekülen, die durch Verkettung der Fadenmoleküle des α-Polymeren durch chemische Reaktion entstehen; allerdings erfolgt diese Verkettung der Fadenmoleküle nur an wenigen Stellen.

Die dritte Art Polychloropren, das ω-Polymere, unterscheidet sich nach Aussehen und Eigenschaften scharf vom α- wie vom μ-Polymeren. Es ist körnig gebaut und entsteht bei der Polymerisation des Chloroprens in Gegenwart verschiedener Metalle oder des ω-Polymeren selbst, indem es autokatalytisch seine eigene Bildung bewirkt, wie das von Carothers festgestellt und von uns mehrmals bestätigt worden ist. Das ω-Polymere ist nicht plastisch, nicht elastisch, unlöslich in allen bekannten Lösungsmitteln und quillt sogar nur wenig an.

Der Unterschied zwischen den beschriebenen Polymerarten kann verursacht sein entweder durch den Unterschied der Grundmoleküle, die das Polymere bilden oder durch ihre verschiedenartige Aneinanderkettung.

Deshalb haben wir uns die Aufgabe gestellt, die Hauptglieder des Polymeren und die Art ihrer Aneinanderkettung festzustellen. Hierzu benutzten wir die Methode der Ozonisierung, da sie die aufschlußreichsten Resultate bei der Erforschung ungesättigter hochmolekularer Verbindungen liefert, und auch die Beantwortung der Frage gestattet, auf welche Weise die Grundmoleküle aneinandergekettet sind.

Es sind 3 Arten des Aufbaus des Makromoleküls eines Polychloroprens aus den Grundmolekülen möglich.

I $-CH_2-CCl=CH-CH_2-CH_2-CCl=CH-CH_2-CH_2-CCl=CH-CH_2-$

II $-CH_2-CCl=CH-CH_2-CH_2-CH=CCl-CH_2-CH_2-CCl=CH-CH_2-$

III
$$-CH_2-\underset{\displaystyle CH=CH_2}{\underset{|}{CCl}}-CH_2-\underset{\displaystyle CCl=CH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH=CH_2}{\underset{|}{CCl}}-$$

Nach (I) sollten Bernsteinsäurehalbaldehyd und Bernsteinsäure entstehen; nach (II) — Bernsteinsäuredialdehyd und Bernsteinsäurechloranhydrid; nach (III) — beträchtliche Mengen von Formaldehyd und eine hochmolekulare Polycarbonsäure.

Da Bernsteinsäure in fast quantitativer Ausbeute erhalten wird, muß von Formel (III) abgesehen werden. Die Abwesenheit des Bernsteinsäuredialdehydes spricht eher für (I) als für (II), obwohl letzteres nicht endgültig festgestellt ist, da Succindialdehyd und Bernsteinsäurechloranhydrid unter den zur Zersetzung des Polychloroprenozonides benutzten Bedingungen (wäßriges Medium und HCl-Anwesenheit) sehr unbeständig sind. Wir sind jetzt damit beschäftigt, eine Methode anzuwenden, bei der diese reaktionsfähigen Substanzen unverändert bleiben.

In der vorliegenden Abhandlung beschränken wir uns darauf, das Grundmolekül der einzelnen Polymeren des Chloroprens möglichst quantitativ festzustellen. Fast alle Polymere liefern als Hauptprodukt der Ozonidzersetzung Bernsteinsäure in einer Ausbeute, die je nach der benutzten Arbeitsmethode ungefähr 80—95% beträgt.

Experimenteller Teil

Bestimmung des Grundmoleküls des α-Polychloroprens

Die Ozonisierungsmethode besteht in der Darstellung von Ozoniden, Zersetzung derselben und Untersuchung der Zersetzungsprodukte. Von den zahlreichen Methoden zur Zersetzung der Ozonide mußten wir diejenige wählen, die der theoretischen am nächsten kommende Ausbeute an Zersetzungsprodukten ergibt, und uns daher in die Lage versetzte, mit Sicherheit auf das Grundmolekül des untersuchten Produktes zu schließen.

Anfänglich zersetzten wir das Ozonid einfach durch Wasser. Jedoch erhielten wir dabei Bernsteinsäure nur in geringer Ausbeute und 30–40% Harze, mit denen nichts Rechtes anzufangen war. Wir wendeten uns daher Methoden zu, die eine größere Ausbeute lieferten. Wir benutzten folgende, schon früher zur Zersetzung von Ozoniden vorgeschlagene Arbeitsweisen:

1. Die Zersetzung in Anwesenheit einer wäßrigen Suspension von $CaCO_3$[1]);

2. durch absoluten etwa 3% HCl enthaltenen Methylalkohol;

3. durch konz. wäßrige Lösung von $NaHSO_3$[2]);

4. durch wäßrige H_2O_2-Lösung;

5. durch katalytische Hydrogenisation[3]).

6. Ozonisierung in Gegenwart von Wasser, um die sofortige Zersetzung des Ozonids herbeizuführen.

Die Bedingungen der Kautschukbereitung, der Ozonisierung und die Methodik der Bereitung der Reaktionsprodukte waren folgende.

Das α-Polymere

Das reine α-Polymere erhielten wir durch Polymerisation des reinen Chloroprens zu 10—20%, eine Bedingung, bei der nur dieses Polymere entsteht, wie wir bei vielen Versuchen feststellen konnten. Das α-Polymere des Chloroprens wird aus der Lösung durch Verdünnung mit — von ungesättigten Verbindungen freiem — Petroläther gefällt, durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther gereinigt.

Das μ-Polymere wird erhalten durch vollständige Polymerisation des Chloroprens. Um sicher zu gehen, wurde das Präparat längere Zeit hindurch (fast 2 Monate lang) in einer gut verschlossenen Glasflasche in Gegenwart eines geringen Luftraumes stehen gelassen. Zur Beseitigung von etwa vorhandenem α-Polymeren wurde die Masse fein zerschnitten und im Soxhlet in einer Stickstoffatmosphäre solange mit Chloroform extrahiert, bis die Lösung sich mit Alkohol nicht mehr trübte.

Das reine ω-Polymere erhielten wir durch Impfung des Chloroprens mit einem Stückchen des fertigen ω-Polymeren. Um das ω-Polymere vollständig frei vom μ-Polymeren zu erhalten, wurde die Polymerisation nur zu 10—15% durchgeführt. Zur Beseitigung des α-Polymeren wurde die ω-Verbindung erschöpfend mit frischen Portionen $CHCl_3$ extrahiert und darauf das Lösungsmittel bis zum konstanten Gewicht

---

[1]) Harries, a. a. O.

[2]) Briner u. Schnorf, Helv. chim. Acta Nr. 12, S. 179 (1929).

[3]) Fischer, Ann. Chem. **464**, 69 (1928); Ber. **65**, 1468 (1932).

abdestilliert. Bei allen diesen Operationen wurde die Luft nach Möglichkeit ausgeschlossen, da das ω-Polymere sonst merklich verharzt.

Das gereinigte α-Polymere wurde, um Zersetzungen zu vermeiden, nicht erst getrocknet, sondern direkt in CCl_4 oder $CHCl_3$ gelöst. Den Gehalt an Kautschuk bestimmten wir durch Verdunsten eines aliquoten Teils der Lösung im Vakuum und Wägen des Rückstandes.

Die Ozonisierung der 15- bis 10-prozent. Lösung geschah mit 3—6-prozent. Ozon bei der Geschwindigkeit von 3—5 ccm in der Sekunde unter Eis–Kochsalz-Kühlung (bei -10^0 bis -15^0).

Wenn das Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff war, schied sich das Ozonid als weiße gelatinöse Masse ab; in Chloroform blieb es gelöst.

Das Ende der Ozonisierung wurde bei den ersten Versuchen durch die Bromreaktion in Chloroformlösung bestimmt. Jedoch wurde bei späteren Versuchen festgestellt, daß die Bromierungsprobe nicht zuverlässig ist, da die Anlagerung von Brom an die Doppelbindung des Chloroprenpolymeren nicht vollständig ist.

Deshalb wurde später zur Kontrolle eine Probe mit Alkohol versetzt und die Ozonierung fortgesetzt bis dabei keine Trübung mehr eintrat, da die Ozonide in Alkohol löslich sind.

Die Ozonide wurden im Unterschiede von der sonst üblichen Methode von Harries (a. a. O.) bei einer Reihe von Versuchen nicht durch Abdestillieren bis zum konstanten Gewicht ausgeschieden, da sie wenig haltbar sind und während des Abdampfens der Lösungsmittel sogar im Vakuum bei Zimmertemperatur sich unter Ausscheidung von HCl zersetzen.

Bei einzelnen Versuchen wurden nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs geringe Mengen (0,05 g) von Krystallen bemerkt, die nach Waschen mit Äther auf der Tonplatte den Schmp. 116° zeigten; aus heißem Wasser umkrystallisiert schmolzen sie bei 180—181°; Mischschmelzpunkt mit reiner Bernsteinsäure 180—181°.

Wahrscheinlich stellen die aus dem Reaktionsprodukt ausgeschiedenen Krystalle Bernsteinsäureanhydrid dar. Schmelzpunkt 120°.

Die Wasserzersetzung der Ozonide

Es wurden 3 Versuche der Ozonidzersetzung mit Wasser gemacht. Wir erhielten dabei ungefähr 25% Bernsteinsäure und 30% Harze berechnet auf das Kohlenstoffskelett.

Die Ozonisierung des Kautschuks wurde in der Tetrachlorkohlenstofflösung unter Kühlung mit Eis–Kochsalz-Gemisch vorgenommen. Es wurden für den Versuch 13,85 g Kautschuk genommen. Das Ozonid wurde durch 9-stündiges Erhitzen mit Wasser zersetzt. Das entstandene Harz wurde abfiltriert, bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Das Wasser wurde im Vakuum abdestilliert und im Destillat die flüchtigen Säuren durch Titration quantitativ bestimmt.

Die Menge der flüchtigen organischen Säuren wurde aus der Differenz zwischen der Gesamtsäurezahl und der Menge der nach Volhard gefundenen Salzsäure bestimmt. Die flüchtige Säure wurde auf Ameisensäure umgerechnet, die qualitativ durch Sublimat festgestellt war. Die Bernsteinsäure, die bei der Destillation im Rückstand verblieb, wurde bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen; Schmp. 180 bis 181° C; Mischprobe mit reiner Bernsteinsäure 180—181° C. Außerdem enthielt die wäßrige Lösung eine geringe Menge von Aldehyden, die in einigen Fällen mit Dimethon identifiziert wurden.

Nur mit diesem Reagens gelang es, einen Niederschlag vom Schmelzpunkt des nicht umkrystallisierten Produktes 186° C — Mischproben mit dem aus reinem Formaldehyd und Dimethon erhaltenen Kondensationsprodukte 187,5° C — zu erhalten. Kondensationsprodukte mit p-Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid–Chlorhydrat und anderen Aldehydreagenzien fielen nicht aus. Deshalb beschränkten wir uns, bei diesem und allen folgenden Versuchen darauf, den Aldehyd mit Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Bromphenolblau zu titrieren und ihn als Formaldehyd zu berechnen.

Das Resultat der Ozonidzersetzung zweier parallel ausgeführter Versuche ist folgendes (vgl. nächste Seite oben).

Die Summe der Produkte von bekannter Struktur ist also 26,72 und 33,75% des Kohlenstoffskeletts des der Ozonisierung unterworfenen Kautschuks. Der Gesambetrag aller erhaltenen

	I. Versuch*)	II. Versuch*)
Bernsteinsäure	4,92 g = 26,75%	3,9 g = 24,26%
Flüchtige Säure berechnet als Ameisensäure	0,5 g = 1,7 %	0,35 g = 1,04%
CO_2 durch Alkali gebunden . .	0,5 g = 1,8 %	
CO_2 während der Zersetzung des Ozonids abgeschieden . . .	0,5 g = 1,8 %	
Aldehyde berechnet als Formaldehyd	0,32 g = 1,7 %	0,31 g = 1,42%
	33,75%	26,72%
Harze von unbekannter Zusammensetzung	4,00 g = 28,88%	5,5 g = 34,22%

*) Die Prozentzahlen beziehen sich auf das Kohlenstoffskelett des der Ozonisierung unterworfenen Kautschuks.

Produkte war ungefähr 61 und 62,63% auf das Kautschukkohlenstoffskelett berechnet.

Zur Isolierung der Aldehyde und Verhinderung ihrer Verharzung durch die Salzsäure wurde die Ozonidzersetzung in Gegenwart von $CaCO_3$ vorgenommen. Außerdem wurde versucht, die Aldehyde in stabilere Derivate umzuwandeln, indem die Ozonidzersetzung in Gegenwart von Bisulfit oder Alkohol–HCl, zur Acetalbildung, durchgeführt wurde. Die Versuche in Anwesenheit von $CaCO_3$ waren nicht erfolgreich, da als einziges Zersetzungsprodukt Bernsteinsäure in geringer Ausbeute erhalten wurde. Die Verharzung war auch kaum vermindert. Harze bilden sich gleichfalls in beträchtlichen Mengen bei Zersetzung der Ozonidchloroformlösung mit 3% HCl enthaltendem Methylalkohol. Die Zersetzung verlief bei Raumtemperatur in 3 Tagen. Die Lösung wurde mit geglühtem K_2CO_3 neutralisiert und dann im Vakuum destilliert. Es wurde eine geringe Menge Substanz vom Sdp. 48—55° bei 10 mm isoliert; sie erstarrt im Kältegemisch und ergab die Esterzahl 756; berechnet für den Dimethylester der Bernsteinsäure 768.

Die II. Fraktion vom $Sdp._{10}$ 100—140° ist ein Gemisch von Verbindungen, die der geringen Menge wegen nicht näher bestimmt werden konnten. Als Rückstand der Destillation wurde ein leicht bewegliches, durchsichtiges, auch bei 10 mm nicht ohne Zersetzung destillierbares Öl erhalten. Die Zersetzung der Chloroformlösung des Ozonides mit Na-Bisulfitlösung in der Kälte war auch erfolglos, da die Reaktion zu

langsam vor sich ging. Die Zersetzung des Ozonids, ohne Lösungsmittel, mit konz. Na-Bisulfitlösung führte auch nicht zur gewünschten Erhöhung der Ausbeute der Ozonidzersetzungsprodukte.

Die Ozonisierung des Kautschuks wurde bei diesem und dem folgenden Versuch in Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen, weil dann das Ozonid ausfällt; man braucht dann das Lösungsmittel nicht abzudestillieren, sondern kann es abgießen und vermeidet die Gefahr einer Explosion.

Das Ozonid wurde sodann mit konz. Bisulfitlösung durch 5-tägiges Schütteln zersetzt. Bei einer Probe wurden schon nach 2-stündigem Erwärmen mit Na-Bicarbonat und darauf folgender Ätherextraktion keine Aldehyde gefunden (negative Reaktion mit Fuchsin-schwefliger Säure). Dies wies darauf hin, daß entweder keine Aldehyde anwesend waren oder daß das Ozonid sich nicht zersetzt hatte. Zur Zersetzung wurde das Ozonid daher in derselben Bisulfitlösung 6 Stunden lang auf 50° erwärmt. Die Lösung war dann ganz farblos und am Boden zeigte sich eine geringe Menge hellgelben Öles. Die Lösung wurde mit Na-Bicarbonat behandelt, dabei löste sich das Öl und färbte die Lösung gelb. Zur endgültigen Zersetzung der Bisulfitverbindungen wurde die Lösung 5 Stunden lang erwärmt, wobei sie stark verharzte und sich dunkel färbte. Darauf wurde das Wasser im Vakuum abdestilliert. Das Destillat gab keine Aldehydreaktion. Als einziges faßbares Produkt wurde Bernsteinsäure erhalten.

Die Zersetzung des Ozonids mit H_2O_2 gab bessere Resultate. Der Betrag der erhaltenen Zersetzungsprodukte schwankte zwischen 72% und 84% vom Gewicht des Kautschuks. Als Hauptzersetzungsprodukt des α-Polymeren-Ozonids wurde Bernsteinsäure erhalten in einer Menge von 70—80% vom Gewicht des Kautschuks.

Die Zersetzung des Ozonids geschah durch konz. Wasserstoffperoxyd unter Erwärmen auf dem Wasserbade während 5 Stunden. Darauf wurde der Überschuß des Wasserstoffperoxyds durch Erhitzen mit Platin–Mohr zersetzt; das geht ziemlich langsam vonstatten.

Hierauf wurde das Wasser im Vakuum abdestilliert. Im Destillat wurden die flüchtigen Säuren bestimmt und auf

Ameisensäure umgerechnet, die qualitativ nachgewiesen worden war. Der Rückstand ergab Bernsteinsäure, die ohne umkrystallisiert zu sein den Schmp. 179—181° besaß.

Ergebnisse der Ozonidzersetzung:

Bernsteinsäure	9,5 g	= 82,3 %
Ameisensäure.	0,38 g	= 2,2 %
CO_2	0,046 g	= 0,3 %

Die Summe macht 84,8% vom Kohlenstoffskelett des zur Ozonisierung genommenen Kautschuks aus.

Bestimmung des Grundmoleküls des ω-Polymeren-Chloroprens

Das ω-Polymere-Chloropren lieferte im Unterschied zum α-Polymeren ein Ozonid, das mit Wasser ohne jegliche Verharzung zersetzt werden konnte. Daher die guten Ausbeuten von 87—90% Bernsteinsäure.

Das ω-Polymere wurde durch Polymerisation des Chloroprens mittels Impfung erhalten und in üblicher Weise gereinigt.

Die Ozonisation von 13,5 g Substanz geschah durch 3%-iges Ozon unter Eis–Kochsalz-Kühlung mit der Geschwindigkeit von 3 ccm in der Sekunde im Laufe von 122 Stunden. Das ω-Polymere war im Chloroform suspendiert und ging während der Ozonisierung in Lösung. Schließlich schied sich ein weißer Niederschlag aus (0,4 g), der bei 170° unter starker Verharzung schmolz. Wahrscheinlich waren diese Krystalle Bernsteinsäure, die sich durch teilweise Zersetzung des Ozonids gebildet hatte.

Das Chloroform wurde bei einer Wasserbadtemperatur von 20° vom Ozonid im Vakuum abdestilliert. Dabei schäumt es auf, offenbar wegen beginnender Zersetzung.

Das Ozonid wurde mit Wasser unter Erwärmen in 4 Stunden zersetzt, wobei es sich völlig löste. Gibt man Wasser zum gewichtskonstant getrocknetem Ozonid, so tritt eine starke Temperaturerhöhung ein, und das Ozonid geht mit lautem Zischen in Lösung.

Um die Zersetzungsprodukte des Ozonids zu isolieren, wurde das Wasser im Vakuum abdestilliert, wobei als Rückstand reine Bernsteinsäure blieb; der Schmelzpunkt des Produktes nach dem Umkrystallisieren betrug 180—182°. Die

Bernsteinsäure wurde bis zu konstantem Gewicht getrocknet und ihre Menge durch Titrieren bestimmt. Die Aldehyde wurden quantitativ durch Titration mit Hydroxylamin in Anwesenheit von Bromphenolblau bestimmt. Genauer sind sie nicht identifiziert worden, da es nicht gelang, Niederschläge mit gewöhnlichen Reagenzien zu erhalten. Als Resultat der Zersetzung sind folgende Produkte erhalten worden:

Bernsteinsäure bestimmt durch Titrieren	15,35 g	= 85,25 %
Ameisensäure	0,92 g	= 3,30 %
Formaldehyd	0,25 g	= 1,35 %
		89,90 %

Die Summe der Zersetzungsprodukte machte 89,90 % vom Kohlenstoffskelett des Polymeren aus. Es wurde ein Versuch der Zersetzung des Ozonides des ω-Polymeren mit 10-proz. Lösung von H_2O_2 vorgenommen. Die Darstellung des ω-Polymeren und seine Ozonisierung war die gleiche wie in vorigen Versuchen. Ausbeute aus 19 g des Polymeren 25,95 g Ozonid (87,2 % d. Th.). 40 Minuten nach Zusatz des Hydroperoxyds stieg die Temperatur merklich, die Flüssigkeit geriet ins Sieden und das gesamte Ozonid ging in Lösung. Um die Reaktion zu mäßigen, wurden 50 ccm destilliertes Wasser hinzugegossen. Hierbei schieden sich Krystalle aus, welche bei 183—184° schmolzen. Die Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure fiel negativ aus.

Als Resultat wurde erhalten:

Bernsteinsäure . . .	22,4 g	= 87,1 %
Ameisensäure . . .	0,12 g	= 0,3 %
		87,4 %

Die Bestimmung des Grundmoleküls im μ-Polymeren

Das μ-Polymere des Chloroprens gab ebenso wie das ω-Polymere ein Ozonid, das sich im Gegensatz zu dem des α-Polymeren mit Wasser ohne Verharzung mit entsprechend guter Bernsteinsäure-Ausbeute zersetzte.

Das μ-Polymere wurde durch Polymerisation des Chloroprens in einer Stickstoffatmosphäre im Laufe von 2 Monaten erhalten. Es war eine gänzlich durchsichtige Masse, die in kleine Stücke geschnitten nach dem Quellen mit Chloroform im Soxhletapparat extrahiert wurde. Darauf wurde das μ-Poly-

mere im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet und von neuem in Chloroform suspendiert. Die Ozonisierung von 5 g Substanz geschah im Laufe von 45 Stunden bei Eiskühlung mit 3—4 ccm ozonisiertem Sauerstoff in der Sekunde. Als das gesamte Pulver in Lösung gegangen war, wurde das Chloroform vom Ozonid abdestilliert. Die Zersetzung des Ozonids wurde in 5 Stunden durch Erhitzen mit Wasser vollzogen, wobei das Ozonid gänzlich in Lösung ging. Die Isolierung der Zersetzungsprodukte des Ozonids geschah durch Abdestillieren des Wassers, wobei gelbliche Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 179—181° hinterblieb. Die Aldehyde wurden durch Hydroxylamintitration mit Bromphenolblau als Indicator bestimmt. Als Resultat der Zersetzung sind folgende Produkte erhalten worden:

Bernsteinsäure . . .	4,81 g =	72,15 %
Ameisensäure . . .	0,37 g =	3,5 %
Formaldehyd . . .	0,24 g =	3,5 %
	zusammen	79,15 %

vom Kohlenstoffskelett des zur Ozonisierung genommenen μ-Polymeren.

Ein ganz ähnliches Ergebnis hatte ein Versuch, das μ-Polymere (58,5 g) in Gegenwart von Wasser zu ozonisieren, so daß die Zersetzung des Ozonids noch während der Ozonisierung stattfand.

Die Bernsteinsäure hatte den Schmp. 181—183° C. Im Wasserdestillat wurden noch 5,75 g Ameisensäure bestimmt. Die Reaktionen auf Aldehyde fielen negativ aus.

Insgesamt wurde als Ergebnis erhalten:

Bernsteinsäure . . .	58,19 g =	81,57 %
Ameisensäure . . .	5,75 g =	5,2 %
		86,77 %

auf das Kohlenstoffskelett des Kautschuks berechnet.

Durch diese Untersuchungen ist festgestellt worden, daß das Grundmolekül der drei Hauptarten Polychloropren, nämlich des α-, μ- und ω-Polymeren aus Ketten von vier Kohlenstoffatomen besteht, da als Hauptprodukt der Ozonidzersetzung aller Polymeren Bernsteinsäure erhalten wird. Die Frage über die Aldehyde und deren Natur, ebenso wie die Frage der Ozonidzerspaltung mit einer Methode, bei der die Aldehyde in größerer Menge erhalten werden, wird in einer späteren Mitteilung behandelt werden.

Außer durch Ozon versuchten wir das α-Polymere des Chloroprens mit Salpetersäure zu oxydieren. Der Kautschuk wurde mit konz. Salpetersäure (d = 1,4) auf dem siedenden Wasserbade bis zur vollständigen Zersetzung des Kautschuks behandelt. Als Ergebnis dieser Behandlung wurden folgende Produkte erhalten:

1. Bernsteinsäure, Schmp. 181—182°. Mischprobe 182° bis 184°.

2. Oxalsäure, Schmp. 103°. Mischprobe 101—103°.

3. Eine gelbe amorphe Substanz, deren Alkalilösung braun gefärbt ist.

4. Dickflüssige Öle, die nicht genauer untersucht wurden.

Der Kontrollversuch zeigte, daß Bernsteinsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure liefert. Es ist bemerkenswert, daß auch Harries bei der Oxydation des natürlichen Kautschuks mit Salpetersäure Produkte analoger Zusammensetzung erhielt.

Diese Oxydationsresultate bestätigen also diejenigen der Ozonisierung.

Zusammenfassung

1. Es ist die Ozonisierung des α-μ-ω-Polymeren des Chloroprens und ihre Zersetzung mit H_2O, H_2O_2, $NaHSO_3$ und die Ozonisierung in Anwesenheit von Wasser studiert worden.

2. Es wurde festgestellt, daß die optimalen Zersetzungsergebnisse des α-Polymeren mit H_2O_2 erreicht werden.

3. Beim μ-Polymeren wird das beste Ergebnis durch Ozonisierung in Gegenwart von Wasser erhalten.

4. Als Hauptprodukt der Ozonisierung entsteht Bernsteinsäure, wodurch das Grundmolekül des Polychloroprens festgestellt ist.

5. Bei der Oxydation des α-Polychloroprens mit Salpetersäure wurden Bernsteinsäure und Oxalsäure als Produkte festgestellt.

6. Es wurde ein Schema der Polychloroprenstruktur entwickelt.

Die Zerlegung der Ozonide der Polychloroprene durch Hydrierung werden wir in einem demnächst erscheinenden Aufsatz behandeln.

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

Zur Kenntnis des Chrysens, II

Von **Konrad Funke, Eugen Müller** und **Laszlo Vadasz**

(Eingegangen am 23. Dezember 1935)

In der vorhergehenden Mitteilung[1]) wurde über Monosubstitutionsprodukte des Chrysens berichtet. Es wurde die Eintrittsstelle eines Substituenten bei der Friedel-Crafts schen Reaktion mit großer Wahrscheinlichkeit fixiert. Viel schwieriger gestaltet sich die Antwort auf die Frage, welcher Wasserstoff vom zweiten eintretenden Substituenten ersetzt wird.

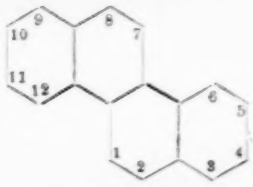
Bleiben wir vorläufig zur Vereinfachung bei der Annahme, daß wie bei der Oxydation in erster Linie nur die Stellen 1, 2, 7, 8 reagieren, so ergeben sich bereits vier Möglichkeiten: 1,2; 1,7; 1,8; 2,8.

Wir teilen nun Versuche mit, die die Aufklärung der Disubstitution in einigen Fällen bezweckte, ohne daß sie bei der großen Möglichkeit der Isomerien schon restlos gelungen wäre. Wenn man auf Chrysen Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid ohne Verdünnungsmittel einwirken läßt, gelingt es, zwei isomere Dibenzoylchrysene vom Schmp. 208° („A“) und 252° („B“) zu fassen, die sich beide in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe lösen. Das erste erhält man auch, wenn man das 2-Benzoylchrysen dieser Einwirkung unterwirft. Führt man den analogen Versuch mit Acetylchlorid durch, so bekommt man ein fast unlösliches, nicht krystallisierendes Produkt, dessen Bearbeitung daher vorläufig hintan gestellt wurde.

Um über die Konstitution dieser Disubstitutionsprodukte genaueres aussagen zu können, haben wir auf zwei anderen

[1]) Dies. Journ. **144**, 242 (1936).

Wegen versucht Dibenzoylchrysene zu synthetisieren. Wir bromierten das 2-Benzoylchrysen, tauschten das Brom gegen Cyan



aus, verseiften dieses zur 2-Benzoylchrysenmonocarbonsäure und wollten auf dem Weg: Säurechlorid und Friedel-Craftssche Reaktion zu einem Dibenzoylchrysen gelangen. Leider verläuft die Säurechloriddarstellung nicht glatt, so daß dieser Weg noch einer gründlichen Bearbeitung bedarf.

Der zweite Weg führte jedoch zum Ziel. Schon Ernst Schmidt[1]) hat das Chrysen bromiert und vor allem ein Dibromchrysen erhalten. Diese Reaktion wurde später auch von Diels[2]) zur Charakterisierung des Chrysens benutzt. Wir haben das Verfahren rationeller gestaltet, indem wir als Lösungsmittel statt Eisessig den billigeren Tetrachlorkohlenstoff verwenden, der auch ein mehr als doppelt so großes Lösungsvermögen besitzt. Die Ausbeute ist sehr gut. Dieses Dibromchrysen soll ein 1,2-Derivat sein, denn Schmidt[3]) gibt an, daß es bei der Oxydation mit Chromsäure in das Chrysen-1,2-chinon übergeht. Wir haben aus ihm ein Chrysendinitril hergestellt, und zwar nach dem eleganten Verfahren von Pongratz[4]) durch Kochen mit Kupfercyanür in Chinolinlösung. Aus diesem erhält man bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali eine hellgelbe Dicarbonsäure, die über das Disäurechlorid durch den Äthylester charakterisiert wurde. Setzt man dieses dottergelbe Säurechlorid nach Friedel-Crafts mit Benzol um, so erhält man ein Dibenzoylchrysen vom Schmp. 232° („C"), das aus Benzol oder Eisessig in farblosen Nadeln krystallisiert und sich in konz. Schwefelsäure wie die beiden anderen Dibenzoylchrysene mit orangegelber Farbe löst. Identisch ist es jedoch mit keinem von beiden. Dies gibt einen Hinweis, daß die bei der Friedel-Craftsschen Reaktion entstehenden Dibenzoylchrysene die Stellen 2,7 oder

[1]) Dies. Journ. [2] 9, 274 (1874).
[2]) Ber. 60, 145 (1927).
[3]) Dies. Journ. [2] 9, 276 (1874).
[4]) Monatsh. Chem. 48, 586 (1927).

2,8 besetzen dürften. Wir wollten nun die Beweisführung für die 1,2-Stellung der Benzoyle versuchen, indem wir das aus der Dicarbonsäure gewonnene Dibenzoylchrysen der Reduktion nach Clemmensen unterwarfen. Dabei erwarteten wir bei Austritt der Sauerstoffatome eine Verknüpfung der beiden Carbonylkohlenstoffe und Bildung eines Diphenyl-1,2-acechrysens. Dies trat jedoch nicht ein, sondern es kommt zur Bildung eines Dibenzylchrysens. Ein weiterer Versuch, die Orthostellung der beiden Substituenten zu beweisen, sollte die Kondensation des Disäurechlorids mit Hydrazinhydrat sein. Auch hier tritt keine Ringbildung ein, sondern nach den Analysenresultaten werden zwei Chrysenkerne derart verknüpft, daß ein Hydrazin mit je einem Chlor zweier Moleküle Chrysendicarbonsäurechlorid reagiert, während die beiden anderen Chloratome ihrerseits mit je einem Hydrazinmolekül reagieren.

Auch die Versuche, die Chrysendicarbonsäure zu anhydrisieren, schlugen fehl; sowohl Kochen mit Essigsäureanhydrid als auch die Methode nach Lachowicz[1]), wobei man Blei- oder Silbernitrat auf das Disäurechlorid einwirken läßt, ergaben kein inneres Anhydrid. Diese ausgesprochene Unfähigkeit einer Orthodicarbonsäure, ein Anhydrid zu bilden, nimmt Wunder, so daß Zweifel auftauchten, ob bei der Oxydation des Dibromchrysens sich tatsächlich das 1,2-Chinon bildet. Auffallend ist ferner, daß das sogenannte 1,2-Dibromchrysen der Friedel-Craftsschen Reaktion mit Benzoyl- oder Acetylchlorid unter normalen Bedingungen (suspendiert in Schwefelkohlenstoff) nicht mehr zugänglich ist, was bedeuten würde, daß bei Besetzung der 1,2-Stellen auch die 7,8-Stellen nicht mehr reaktionsfähig wären. Die Fragestellung hat sich durch diese Versuchsergebnisse kompliziert, so daß die Verhältnisse, besonders die Oxydation des Dibromchrysens, jedenfalls noch eines eingehenden Studiums bedürfen.

Das beständige, aber auch sehr reaktionsfähige Chrysendicarbonsäurechlorid wurde mit Ammoniak zum Disäureamid umgesetzt; es reagiert leicht mit allen Aminen. So wurde es auch mit Aminoanthrachinonen gekuppelt, wobei gelbe bis braune Küpenfarbstoffe erhalten wurden.

---

[1]) Ber. 17, 1281 (1884).

Experimenteller Teil

Dibenzoylchrysene A und B

5 g Chrysen werden mit 10 g Aluminiumchlorid feinst gepulvert, mit 30 g Benzoylchlorid überschichtet, 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und 1 Stunde am Wasserbad erwärmt. Beim Zersetzen mit Eis und Salzsäure erhält man eine schwarze Masse, die mit Wasser und Ammoniak ausgekocht, getrocknet und gepulvert wird. Nun wird mit 350 ccm Alkohol längere Zeit gekocht; aus dem Filtrat fällt nach einigem Stehen ein weißes Produkt aus, das nochmals mit 300 ccm Alkohol gekocht wird und jetzt nur mehr teilweise löslich ist. Aus den alkoholischen Filtraten wird mit Wasser ein Produkt gefällt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig einen Schmelzpunkt von 208° (unkorr.) zeigt. Fast farblose Nadeln. Dieses Dibenzoylchrysen wird vorläufig als „A" gekennzeichnet und löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

Die in Alkohol nicht mehr löslichen Rückstände werden aus wenig Eisessig und schließlich aus Benzol umkrystallisiert. Helle Nadeln vom Schmp. 252° (unkorr.). Kennzeichen „B", Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ebenso orangegelb.

Dibenzoylchrysen A:

3,678 mg Subst.: 11,81 mg CO_2, 1,44 mg H_2O.

$C_{32}H_{20}O_2$ Ber. C 88,05 H 4,62 Gef. C 87,56 H 4,38

Dibenzoylchrysen B:

3,980 mg Subst.: 12,84 mg CO_2, 1,66 mg H_2O.

$C_{32}H_{20}O_2$ Ber. C 88,05 H 4,62 Gef. C 87,98 H 4,67

Dibenzoylchrysen „A"

1 g 2-Benzoylchrysen wird in 10 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert, 10 ccm Benzoylchlorid und 2 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben und 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Zersetzung mit Eis und Salzsäure wurde ein schwarzes Harz erhalten, das mehrmals aus Toluol umkrystallisiert wurde. Schließlich wurde in sehr geringer Ausbeute ein in Nadeln krystallisierendes Produkt gewonnen, das den Schmelzpunkt 208° zeigte und in Schwefelsäure sich mit orangegelber Farbe löste.

Brom-2-benzoylchrysen

3,3 g 2-Benzoylchrysen werden in 45 ccm Eisessig gelöst und hierauf 2 g Brom zugegeben. Nach $^1/_2$-stündigem Kochen beginnt bereits Krystallausscheidung. Unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung wird der Prozeß in insgesamt 3 Stunden zu Ende geführt. Die abgesaugte Krystallmasse wird in 110 ccm Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 176° (unkorr.); Ausbeute: 3 g; Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: rot; rhombische, farblose Plättchen.

4,020 mg Subst.: 10,79 mg CO_2, 1,32 mg H_2O.

$C_{25}H_{15}OBr$ Ber. C 72,99 H 3,89 Gef. C 73,21 H 3,68

2-Benzoylchrysen-nitril

8 g Brom-2-benzoylchrysen werden mit 4 g Kupfercyanür gut gemischt und in 20 ccm Chinolin während 3 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Dann wird 24 Stunden mit Eis gekühlt. Das ausgefallene Cyanid wird abgesaugt und das Chinolin mit Alkohol gut weggewaschen. Das Cyanid wird zur Trennung von den anorganischen Bestandteilen aus der Hülse mit Aceton extrahiert. Ausbeute etwa 4 g. Es krystallisiert aus Alkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff in langen, filzigen Nadeln vom Schmp. 207° (unkorr.). Für 1 g werden zum Umkrystallisieren etwa 50 g Tetrachlorkohlenstoff benötigt. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: rot.

3,807 mg Subst.: 12,17 mg CO_2, 1,43 mg H_2O.

$C_{26}H_{15}ON$ Ber. C 87,36 H 4,23 Gef. C 87,16 H 4,20

2-Benzoylchrysen-monocarbonsäure

8 g Cyanid werden mit 100 ccm Methylalkohol und 6 g gepulvertem Ätzkali im Autoklaven bei 200° 8 Stunden unter Druck gehalten. Das erhaltene Produkt wird in genügend Kalilauge gelöst und mit Salzsäure gefällt, wobei es als harziger Klumpen zusammenballt. Das 6 g betragende Rohprodukt wird in 220 ccm Eisessig gelöst, woraus es in Nadeln krystallisiert. Nach mehrmaligem, verlustreichen Umkrystallisieren zeigt die erhaltene Säure einen Schmelzpunkt von 286° (unkorr., vorheriges Sintern). Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: grüngelb.

3,482 mg Subst.: 10,56 mg CO_2, 1,69 mg H_2O.

$C_{26}H_{16}O_3$ Ber. C 82,95 H 4,30 Gef. C 82,69 H 5,43

Dibromchrysen

3 g feinst gepulvertes Chrysen werden in 120 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 5,4 g Brom 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Schon während des Prozesses scheidet sich unter starker Bromwasserstoffentwicklung das entstehende Dibromchrysen aus. Nach gutem Kühlen beträgt die Rohausbeute 3,5 g. Beim Umkrystallisieren aus 110 ccm Xylol erhält man prachtvolle Nadeln vom Schmp. 270°. Dieser Reinheitsgrad genügt für die spätere Umsetzung. Ausbeute: 2,9 g.

Chrysendinitril

2 g fein gepulvertes Dibromchrysen werden mit 2 g Kupfercyanür innig gemischt und mit 20 ccm Chinolin 2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei sich alles in Lösung befindet. Beim Abkühlen krystallisiert das Nitril in Nadeln aus. Nach dem Absaugen wird die hellgelbe Masse zur Entfernung der ausgeschiedenen Kupfersalze mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Rohausbeute: 1,5 g. Das Dinitril wird aus Nitrobenzol (1 : 15) umkrystallisiert. Nadeln, die bis 360° keinen Schmelzpunkt zeigen.

5,017 mg Subst.: 0,4596 ccm N_2 (20°, 741 mm).

$C_{20}H_{10}N_2$ Ber. N 10,08 Gef. N 10,41

Chrysen-dicarbonsäure

20 g Dinitril werden mit 30 g pulverisiertem Ätzkali gemischt und im Autoklaven mit 100 ccm Methanol 5 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Masse mit Wasser herausgespült, wobei sie in Lösung geht. Es wird filtriert und mit konz. Salzsäure gefällt. Es scheiden sich gelbliche Flocken aus. Ausbeute: 19,5 g. Die Säure ist äußerst schwer löslich und wird am besten aus Chinolin umkrystallisiert. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: gelbgrün. Bis 360° kein Schmelzpunkt.

3,737 mg Subst.: 10,29 mg CO_2, 1,38 mg H_2O.

$C_{20}H_{12}O_4$ Ber. C 75,83 H 3,93 Gef. C 75,08 H 4,13

Chrysen-dicarbonsäure-dichlorid

1. 3 g Dicarbonsäure werden mit 12 ccm Benzoylchlorid 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt das Dichlorid in dottergelben Nadeln aus, die aus 50 ccm Benzol umkrystallisiert werden. Ausbeute: 2,5 g; bis 360° kein Schmelzpunkt.

2. 3 g Dicarbonsäure werden mit 20 ccm Thionylchlorid 1 Stunde lang am Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit wird die Kühlung abgestellt und das Thionylchlorid verdampft. Die Ausbeute ist quantitativ, das Produkt aber nicht so rein wie bei der ersten Darstellungsweise. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: blau.

4,140 mg Subst.: 3,29 mg AgCl.

$C_{20}H_{10}O_2Cl_2$ Ber. Cl 20,01 Gef. Cl 19,65

Chrysen-dicarbonsäure-diäthylester

0,3 g Säurechlorid werden mit 20 ccm absolutem Alkohol solange gekocht, bis fast alles in Lösung gegangen ist, was etwa 2 Stunden in Anspruch nimmt. Die Lösung wird heiß filtriert; nach dem Abkühlen fallen weiße Nadeln aus. Es wird aus 75 ccm 90-prozent. Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt: 169° (unkorr.).

4,056 mg Subst.: 11,50 mg CO_2, 1,99 mg H_2O.

$C_{24}H_{20}O_4$ Ber. C 77,49 H 5,40 Gef. C 77,32 H 5,49

Dibenzoylchrysen „C“

0,5 g Chrysendicarbonsäure-dichlorid werden mit 20 ccm getrocknetem Benzol übergossen und in der Siedehitzte 1 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid zugesetzt. Es treten Salzsäuredämpfe auf, nach $^1/_2$ Stunde wird die Masse dunkelrot, es wird weiter erhitzt, bis die Salzsäuredämpfe aufhören. Nach der Zersetzung mit Eis und Salzsäure wird das Benzol abdestilliert; eine gelblichweiße Masse bleibt zurück. Rohausbeute: 0,5 g. Aus Benzol (50 ccm) oder aus Eisessig (20 ccm) krystallisiert dieses Dibenzoylchrysen in farblosen Nadeln, vom Schmp. 232° (unkorr.). Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: orangegelb.

4,014 mg Subst.: 12,94 mg CO_2, 1,70 mg H_2O.

$C_{32}H_{20}O_2$ Ber. C 88,05 H 4,62 Gef. C 87,94 H 4,74

Dibenzylchrysen „C"

1 g Dibenzoylchrysen „C" wird in 150 ccm Eisessig gelöst und zu dieser Lösung werden 10 g amalgamierte Zinkspäne zugegeben. Es wird zum Sieden erhitzt, 10 ccm konz. Salzsäure zugegossen und nach jeder $^1/_2$ Stunde weitere 5 ccm Salzsäure zugegeben. Gesamtdauer des Prozesses 6 Stunden. Nach dem Abkühlen wird abgegossen, die Späne mit Eisessig ausgekocht, die Lösungen vereinigt und mit Wasser gefällt. Ausbeute: 0,8 g. Aus 10 ccm Benzol krystallisiert das neue Produkt in farblosen Nadeln. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure: stahlblau. Schmp. 254° (unkorr.).

4,006 mg Subst.: 14,03 mg CO_2, 2,20 mg H_2O.

$C_{32}H_{24}$ Ber. C 94,07 H 5,93 Gef. C 94,04 H 6,05

Chrysendicarbonsäure-diamid

0,5 g Dicarbonsäure-dichlorid werden zweimal mit Ammoniak eingedampft. Es hinterbleibt eine farblose Masse, die sich sehr schwer in Nitrobenzol (1 : 500) löst. Das Produkt krystallisiert daraus in farblosen Nadeln. Kein Schmelzpunkt.

4,008 mg Subst.: 0,3116 ccm N (23°, 736 mm).

$C_{20}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 8,80 Gef. N 8,86

Chrysendicarbonsäure-dianilid

0,2 g Säurechlorid werden mit 15 ccm frisch destilliertem Anilin bis zur Entfärbung des Säurechlorids gekocht (etwa 10 Minuten). Die daraus resultierende, weiße Masse wird aus 60 ccm Nitrobenzol umkrystallisiert. Bis 360° kein Schmelzpunkt.

2,413 mg Subst.: 7,21 mg CO_2, 1,11 mg H_2O.

$C_{32}H_{22}O_2N_2$ Ber. C 82,08 H 4,76 Gef. C 81,49 H 5,15

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chrysendicarbonsäure-dichlorid

0,2 g Säurechlorid werden mit 1 g Hydrazinhydrat $^1/_2$ Stde. lang gekocht. Es resultiert eine farblose Masse, die in aromatischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Aus Eisessig (1:120) erhält man farblose Nadeln. Bis 360° kein Schmelzpunkt.

3,633 mg Subst.: 0,4214 ccm N (21°, 733 mm).

$C_{40}H_{30}O_4N_6$ Ber. N 12,7 Gef. N 12,99

Die Mikroanalysen wurden im hiesigen Institut von Herrn cand. phil. Kurt Scholtis ausgeführt.

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

Zur Kenntnis des Phenacylhydrazins

Von **M. Busch** und **Karlhugo Küspert**

(Eingegangen am 10. Januar 1936)

In der früheren Abhandlung über Phenacylhydrazin[1]) konnte an Hand einiger Versuche bereits gezeigt werden, daß die von dem Hydrazinoketon zu erwartende Reaktionsfähigkeit vollauf zur Geltung kommt, allerdings sich auch insofern unliebsam bemerkbar macht, als die Verbindung ziemlich labiler Natur ist. Inzwischen hat sich aber ergeben, daß die Hydrazinbase in trocknem, reinem Zustand längere Zeit unverändert aufbewahrt werden kann, nur in Lösung ist sie sehr unbeständig. Unter Berücksichtigung dieses Verhaltens konnten wir die durch die beiden reaktiven Gruppen des Hydrazinoketons gewiesenen Kondensationen verwirklichen.

Die Hydrazingruppe reagiert mit Carbonylverbindungen in schwach saurem Medium unter Wärmeentbindung. Die aromatischen Aldehyde ergeben dabei gut krystallisierende, beständige Hydrazone, während die niederen aliphatischen Aldehyde und Ketone dickflüssige Öle lieferten. Ein Versuch mit Traubenzucker führte zu einem negativen Ergebnis, das nach dem oben Gesagten nicht wundernehmen kann, da die Kondensation der Glucose mit Hydrazinen bekanntlich ziemlich träge verläuft. Erwärmen, insbesondere in Gegenwart von Wasserstoffion, bewirkt aber alsbaldigen Zerfall des Hydrazinoketons.

Die Carbonylgruppe des Phenacylhydrazins vereinigt sich mit Hydrazinen in normalem Kondensationsprozeß. Das Phenylhydrazon

[1]) M. Busch u. W. Foerst, dies. Journ. **119**, 287 (1928).

$$C_6H_5.C.CH_2.NH.NH_2$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_5$$

fällt dabei, wie schon früher (a. a. O.) gefunden wurde, ölig an, doch haben wir jetzt dessen Acetat in reiner Form isolieren können, ebenso das durch Kondensation mit Benzaldehyd resultierende Doppelhydrazon

$$C_6H_5.C.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5,$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_5$$

das anderseits auch aus dem Benzalphenacylhydrazon und Phenylhydrazin gewonnen werden kann. Letztere Kondensation vollzieht sich in essigsaurer alkoholischer Lösung sehr schnell, wobei das schwer lösliche Dihydrazon sofort auskrystallisiert, jedoch war das Ergebnis insofern ungünstig, als die Ausbeute nur etwa die Hälfte der berechneten betrug. Da im Filtrat vom Doppelhydrazon eine erhebliche Menge Benzalphenylhydrazon sich vorfand, war die Erklärung für den Mißerfolg gegeben: Phenacylhydrazin wird aus seiner Verbindung mit Benzaldehyd durch Phenylhydrazin zum Teil verdrängt und zerfällt alsbald in der Lösung. Dieser Vorgang, der auf der loseren Bindung des Phenacylhydrazins in den Hydrazonen hindeutet, gestaltet sich zur Hauptreaktion, wenn Semicarbazidhydrochlorid mit Benzalphenacylhydrazon zusammengebracht wird; es entsteht Benzalsemicarbazon.

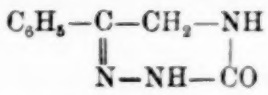
Das Semicarbazon des Phenacylhydrazins läßt sich dagegen aus Phenacylhydrazin und Semicarbazidhydrochlorid ohne Schwierigkeit gewinnen; es fällt dabei als salzsaures Salz an. Will man aus letzterem die Base in Freiheit setzen, so macht sich bei der Berührung mit Alkali sofort die Abspaltung von Ammoniak bemerkbar, indem Verseifung zur entsprechenden Carbazinsäure erfolgt, während beim Erwärmen der alkalischen Lösung Ringkondensation zum

1-Amino-2-oxo-5-phenyl-tetrahydro-1,3,4-triazin,

$$C_6H_5.C.CH_2.NH.NH_2 \longrightarrow C_6H_5.\overset{5}{C}-\overset{6}{CH_2}.\overset{1}{N}.NH_2 + NH_3$$
$$\|\qquad\qquad\qquad\qquad\quad|$$
$$N.NH.CO.NH_2 \qquad\qquad N-NH.CO$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad{}_4\quad{}_3\quad{}_2$$

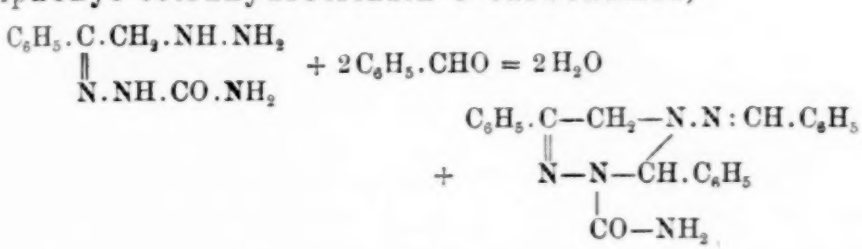
stattfindet. Das Aminotriazin besitzt ziemlich stark basische Natur; seine Aminogruppe zeigt die Reaktionsfähigkeit eines

as. sek. Hydrazins und vereinigt sich mit Benzaldehyd unter Wärmeabgabe zur Benzalverbindung. Salpetrige Säure bewirkt Entamidierung; das entstandene Triazin

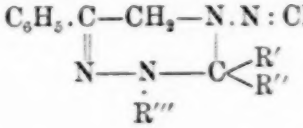


erfährt aber unter der Einwirkung überschüssiger salpetriger Säure wegen der der Imidgruppe benachbarten Carbonylgruppe keine Nitrosierung, wie dies beim Amino-diphenyl-tetrahydrotriazin (vgl. S. 276) der Fall ist.

Die Neigung zur Bildung des Triazinringes kommt weiterhin bei der Einwirkung von Aldehyden auf das Semicarbazon zum Ausdruck, wobei letzteres gleich 2 Mol. Aldehyd aufnimmt; so erhielten wir mit Benzaldehyd das 1-Benzalamino-2,5-diphenyl-tetrahydrotriazin-3-carbonamid,

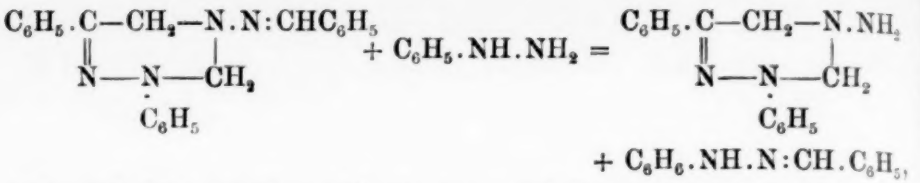


In analoger Weise vermag das Phenylhydrazon des Benzalphenacylhydrazins mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden, sowie mit Ketonen Ringkondensationen einzugehen, so daß auf diesem Wege Triazine der allgemeinen Form

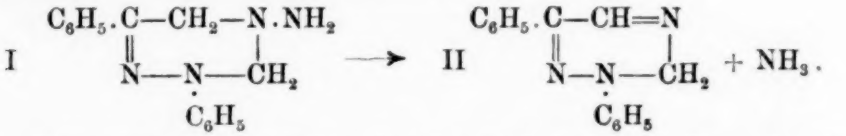


(wo R′ auch H bedeuten kann) zugänglich sind.

Von den Triazinen zeichnen sich die aus dem Doppelhydrazon mit den niederen aliphatischen Aldehyden sich ergebenden Derivate durch größere Beständigkeit gegenüber den aus aromatischen Aldehyden resultierenden aus, d. h. der aliphatische Aldehydrest erscheint fester im Ring gebunden. Z. B. läßt sich dem mittels Formaldehyd gewonnenen Benzalaminotriazin mit Phenylhydrazin der Benzaldehyd als Benzalphenylhydrazon entziehen und so das entsprechende Aminotriazin gewinnen:

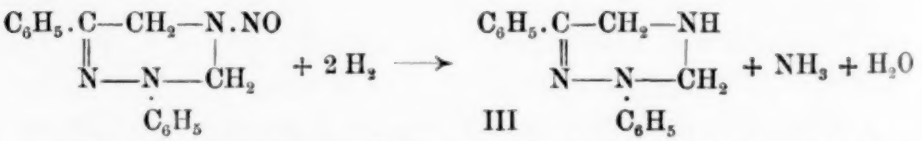


während die aus Doppelhydrazon und Benzaldehyd aufgebaute Triazinmolekel aufgespalten wird, d. h. der an der Ringbildung beteiligte Aldehyd wird in diesem Falle vom Phenylhydrazin herausgenommen und das Doppelhydrazon zurückgebildet. Das Aminotriazin zeigt insofern ein sehr bemerkenswertes Verhalten, als es unter der Einwirkung von Salzsäure leicht die Aminogruppe verliert; sie wird in Form von Ammoniak abgespalten und das entamidierte Triazin fällt als intensiv rotes Hydrochlorid an, dessen Base gelb erscheint. Der Vorgang ist folgendermaßen zu formulieren:



Der analoge Prozeß vollzieht sich bei den Benzalaminotriazinen (vgl. oben) hier unter Abspaltung von Benzaldehyd und Ammoniak. Die hier zum Ausdruck kommende, lockere Bindung der N-Aminogruppe ist bemerkenswert angesichts der Beständigkeit anderer N-Aminoheterocyclen und der as. sek. Hydrazine; sie ist in vorliegendem Falle offenbar bedingt durch die leicht erfolgende Dehydrierung der Tetrahydrotriazine und die dadurch ermöglichte Abspaltung der Aminogruppe in Form von Ammoniak.

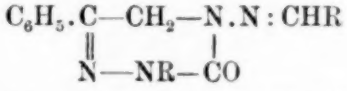
Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig nimmt das Diphenyldihydrotriazin (II) 1 Mol. Wasserstoff auf und geht in die farblose Tetrahydrobase (III) über, die andererseits auch bei der Reduktion des 1-Nitroso-diphenyl-tetrahydrotriazin anfällt:



Es mag zunächst auffallen, daß bei den Dihydrotriazinen (nach II) die Lichtabsorption in den sichtbaren Teil des Spektrums gerückt ist; man könnte deshalb annehmen, daß unter

Ringöffnung eine intramolekulare Umlagerung zu einer Azoverbindung erfolgt:

Abgesehen von der Formulierung als Azoverbindung ließe sich für diese Auffassung ins Feld führen, daß der wesentlich beständigere Ring der Amino-ketotriazine



unter der Einwirkung von Salzsäure die N-Aminogruppe nicht abgibt, d. h. gefärbte Salze nicht entstehen. Demgegenüber ist aber zu bedenken:

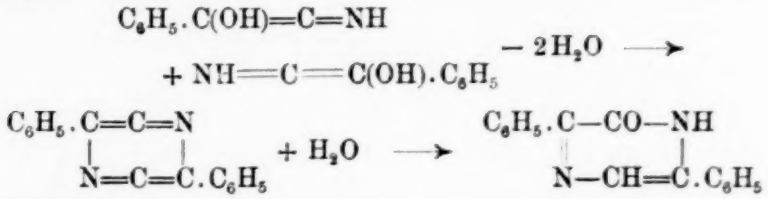
1. Ist zum mindesten unwahrscheinlich, daß bei der Reduktion einer Azoverbindung nach IV Ringschluß zum Tetrahydrotriazin III erfolgt, während der Übergang von II in III ohne weiteres zu erwarten ist. Auch dürfte die Alkylidenverbindung IV in siedender Mineralsäure nicht beständig sein.

2. Sind bei ähnlich gebauten Stickstoffkohlenstoffringen häufig farbige Verbindungen beobachtet worden, so z. B. bei anderen Dihydro-triazinen [1]), bei Dihydro-pyrazinen [2]) und -chinoxalinen [3]), insbesondere Dihydrochinoxaline treten gleich unseren Verbindungen in gelben Basen und roten Salzen auf. In II werden die konjugierten C=N-Bindungen als Chromophor fungieren.

Die Tatsache, daß Phenacylhydrazin wie die N-Aminotriazine unter der Einwirkung von Säuren die Aminogruppe so leicht als Ammoniak abgeben, läßt die von Busch und Foerst a. a. O. behandelte Umwandlung des Phenacylhydrazins in 2,3-Diphenyl-3-oxo-dihydropyrazin in einem anderen Licht erscheinen. Angesichts der weiteren Beobachtung, daß Phenacylhydrazin mit Acetophenon nicht oder jedenfalls nur unter besonderen Bedingungen zur Kondensation gebracht werden kann, ist kaum mehr anzunehmen, daß bei der

[1]) Wolff u. Lindenhayn, Ber. **36**, 4128 (1903).
[2]) Meyer-Jacobsen, Lehrbuch 2. Bd., 3. Teil, S. 1370ff.
[3]) O. Fischer u. M. Busch, Ber. **24**, 719, 1870, 2679 (1891).

Bildung des genannten Pyrazins primär eine Kondensation zwischen 2 Mol. Phenacylhydrazins stattfindet und dann in der früher gedachten Weise Ringverengerung unter Austritt von Ammoniak erfolgt. Es erscheint heute viel plausibler, daß Phenacylhydrazin intermediär unter dem Verlust von Ammoniak Phenylglyoxalimid bildet und dann 2 Mol. des jedenfalls sehr labilen Imids sich in der tautomeren Form zum Pyrazin vereinigen:



Die Synthesen des Pyrazins aus ω-Dibromacetophenon[1]) oder Phenylglyoxal[2]) mit Ammoniak dürften ebenfalls über das Aldimid verlaufen.

Versuche

Bezüglich der Darstellung des Phenacylhydrazins sei auf die frühere Vorschrift[3]) verwiesen. Da die Haltbarkeit der Base wesentlich von ihrer Reinheit abhängig, Umkrystallisieren aber nicht angängig ist, so muß das Ausgangsmaterial — Bromacetophenon und Hydrazinhydrat — in reinstem Zustand zur Verwendung kommen, auch das Hydrazinhydrat möglichst wasserfrei sein. Letzteres soll zur gekühlten absolut alkoholischen Lösung des Bromids fließen, bevor dieses auszukrystallisieren beginnt; die Gegenwart des Bromids macht sich bezüglich der Haltbarkeit des Phenacylhydrazins besonders unliebsam bemerkbar. Das mit gekühltem Alkohol und Äther gewaschene Hydrazinoketon ist in trocknem Zustand vor Licht geschützt bei 0° (Eisschrank) viele Tage lang haltbar. Eine leichte Gelbfärbung der Substanz zeigt beginnende Zersetzung an, die besonders im Tageslicht bald einsetzt. Bei $-10°$ war eine Probe nach 3 Wochen kaum verändert.

---

[1]) Engler u. Hassenkamp, Ber. **18**, 2243 (1885).

[2]) Müller u. v. Pechmann, Ber. **22**, 2559 (1889); sowie Pinner, Ber. **35**, 4131 (1902).

[3]) Dies. Journ. [2] **119**, 290 (1928).

Benzal-phenacylhydrazon,

$C_6H_5.CO.CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$

1 g Phenacylhydrazin wird in 8 ccm Alkohol suspendiert, unter Durchschütteln 0,75 g Benzaldehyd zugetropft und zur Beschleunigung der Kondensation noch 1 Tropfen Eisessig hinzugegeben. Dabei geht das Hydrazin bald in Lösung, während nunmehr das Hydrazon zur Abscheidung kommt. Aus konz. Lösung in Benzol fällt es in farblosen Prismen an. Schmp. 94°. Ausbeute 80—90% der berechneten. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in Blättchen. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol und Äther, kaum löslich in Petroläther.

0,1135 g Subst.: 12,1 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{15}H_{14}ON_2$ Ber. N 11,77 Gef. N 12,00

Die Acetylverbindung entsteht, wenn man das Benzal-phenacylhydrazon in Acetanhydrid löst; sie krystallisiert aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 163°. Leicht öslich in Alkohol, schwer in Wasser.

8,30 mg Subst.: 0,718 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{17}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,0 Gef. N 9,8

Phenylhydrazon des Benzal-phenacylhydrazon,

$$C_6H_5.C(=N.NH.C_6H_5)-CH_2.NH.N:CH.C_6H_5$$

7 g Benzal-phenacylhydrazon werden in 90 ccm Alkohol und 10 ccm Chloroform bis zur Lösung erwärmt; sobald beim Erkalten die Krystallisation des Hydrazons einsetzt, läßt man 3,5 g Phenylhydrazin, in dem gleichen Volumen Alkohol und $^1/_2$ ccm Eisessig gelöst, langsam einfließen. Beim Erkalten schießt das Kondensationsprodukt in Nädelchen an. Ausbeute nur 50—60% der berechneten. Aus Benzol erhält man das Dihydrazon in feinen, verfilzten Nädelchen, die bei 187° sintern und bei 190° unter Gasentwicklung schmelzen. Löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther. Aus der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit ließ sich beim Verdunsten des Chloroforms neben etwas Dihydrazon noch Benzal-phenylhydrazon isolieren.

0,0493 g Subst.: 7,5 ccm N (19,5°, 737 mm).

$C_{21}H_{20}N_4$ Ber. N 17,08 Gef. N 17,2

Das Doppelhydrazon wird von alkoholischer Salzsäure beim Erwärmen auf etwa 50° mit intensiv roter Farbe aufgenommen. Das Reaktionsprodukt konnte jedoch wegen seiner Unbeständigkeit nicht in reiner Form isoliert werden. Da in der Reaktionsflüssigkeit Benzaldehyd und Ammoniak sich vorfanden, so dürfte hier ein ähnlicher Prozeß wie unter gleichen Bedingungen bei den N-Aminotriazinen (vgl. die Einleitung) stattfinden. Das leicht vergängliche rote Salz würde dann der Azoverbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=}CH.NH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad N{=}N.C_6H_5 \end{array}$$

angehören.

Die Acetylverbindung erhält man bei gelindem Erwärmen des Dihydrazons mit Acetanhydrid. Derbe Krystalle vom Schmp. 191°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Benzol, von dem es etwas leichter aufgenommen wird.

Aus der Mutterlauge vorstehender Acetylverbindung läßt sich noch das Acetyl-benzalphenacylhydrazon isolieren, das durch Abspaltung von Phenylhydrazin aus vorstehender Acetylverbindung entstanden ist, für welch letztere damit folgende Konstitution

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.CH_2.N(CO.CH_3).N:CH.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

hydrazin werden in etwa 5 ccm Chloroform fein suspendiert, die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt und nun 2,4 g Phenylhydrazin (10% Überschuß) sowie unter Durchschütteln 2 ccm Eisessig hinzugefügt, wobei klare Lösung erfolgt. Nachdem die Flüssigkeit nunmehr auf −5° abgekühlt ist, schüttelt man wiederholt mit Petroläther durch, worauf das Hydrazonacetat bald breiartig zur Abscheidung kommt. Das Salz wird mit Petroläther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert; man erhält es so in feinen, verfilzten, farblosen Nadeln. Ausbeute 3—4 g. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, auch löslich in warmem Benzol, in kaltem sehr schwer, fast unlöslich in Petroläther. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 103°; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bleibt unter Abgabe von Essigsäure und Ammoniak ein braunes Harz zurück, aus dem kein krystallines Produkt zu isolieren war; nur Anilin konnte mittels Chlorkalkprobe nachgewiesen werden. Gegen wäßrige Mineralsäure ist das Acetat sehr empfindlich; in alkoholischer Salzsäure machte sich der Zerfall durch Abspaltung von Ammoniak bzw. Salmiak bemerkbar.

Einer Stickstoffbestimmung zufolge enthält das Salz 2 Mol. Essigsäure.

6,012 mg Subst.: 0,830 ccm N (17°, 732 mm).

$(C_{14}H_{16}N_4)\,2CH_3.COOH$ Ber. N 15,56 Gef. N 15,65

Phenacylhydrazin-semicarbazon,

$$C_6H_5.C(=N.NH.CO.NH_2).CH_2.NH.NH_2 \,.\, HCl$$

In eine Suspension von 1,5 g Phenacylhydrazin in 25 ccm Alkohol gießt man eine Lösung von 1,2 g Semicarbazid-hydrochlorid in 5 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol und schüttelt gut durch; alsbald setzt die Abscheidung des entstandenen Semicarbazon-hydrochlorids ein. Das mit Alkohol und Äther gewaschene Produkt wog 1,7 g.

Das Salz ist schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Wasser. Beim Erwärmen in verdünntem Alkohol oder Wasser färbt sich die Flüssigkeit gelb, und beim Erkalten fällt aus der Lösung ein gelbes amorphes Produkt aus. Da Umkrystallisieren ohne partielle Zersetzung nicht möglich, wurde

das Rohprodukt analysiert, das sich als reines Monohydrochlorid des Semicarbazons erwies.

5,43 mg Subst.: 1,352 ccm N (23°, 748 mm). — 0,1052 g Subst.: 0,0630 g AgCl.

$C_9H_{14}ON_5Cl$ Ber. N 28,75 Cl 14,58 Gef. N 28,3 Cl 14,8

Übergießt man das Phenacylhydrazin-semicarbazon-hydrochlorid mit Lauge, so geht es unter vorübergehender Dunkelfärbung langsam in Lösung; beim Ansäuern mit Salzsäure fällt aus der bräunlich gelben Flüssigkeit die Carbazinsäure

$$C_6H_5.C(=N.NH.COOH).CH_2.NH.NH_2$$

als farbloser, krystalliner Niederschlag aus. Diese Säure ist in den gebräuchlichen Solventien fast unlöslich. Zur Reinigung wurde sie in Alkohol durch Zugabe der eben genügenden Menge Ammoniak gelöst und die nunmehr erwärmte Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert; dabei krystallisiert die Carbazinsäure in winzigen Nadelbüscheln aus, die gegen 200° zu sintern beginnen und dann unter Blasenwerfen schmelzen. Die Verbindung zeigte neben sauren auch basische Eigenschaften; sie löst sich in konz. Salzsäure.

3,84 mg Subst.: 0,940 ccm N (21°, 732 mm).

$C_9H_{12}O_2N_4$ Ber. N 26,92 Gef. N 26,82

Aminotriazin, $C_6H_5.C(=N-NH-CO)-CH_2-N.NH_2$

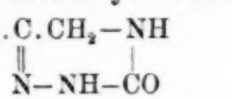
Läßt man die alkalische Lösung des Phenacylhydrazinsemicarbazons längere Zeit stehen, so scheidet sich das oben bezeichnete Triazin in bräunlichen Krystalldrusen ab. Zur Darstellung der Verbindung erwärmt man das Semicarbazon mit Kalilauge (auf 1 g etwa 10 ccm n-Lauge) auf dem Wasserbad; innerhalb weniger Minuten beginnt dann das Triazin in blättrigen Krystallen auszufallen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol werden farblose Blättchen erhalten. Schmp. 200°. Löslich in siedendem Alkohol, schwer in Benzol und Äther, auch löslich in siedendem Wasser, aus dem die Substanz in Nadeln zur Abscheidung kommt. Aus verdünnter Salzsäure erhält man ein Salz vom Schmp. 180°.

4,163 mg Subst.: 1,127 ccm N (29°, 736 mm).

$C_9H_{10}ON_4$ Ber. N 29,5 Gef. N 29,6

Einwirkung von salpetriger Säure: Tropft man zur Lösung des Aminotriazins in 50-prozent. Essigsäure unter Kühlung die wäßrige Lösung von Natriumnitrat (2 Mol.), so kommt unter Aufschäumen der Flüssigkeit das Reaktionsprodukt alsbald in farblosen, blättrigen Krystallen zur Abscheidung. Aus konz. alkoholischer Lösung krystallisiert die Substanz in wasserhellen, schön ausgebildeten langen Nadeln, die bei 224° zu erweichen beginnen und bei 228° ohne Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol, auch löslich in siedendem Wasser. Die Verbindung zeigt schwach saure und basische Eigenschaften; sie gibt die Liebermannsche Reaktion nicht. Der Stickstoffgehalt entspricht dem

Oxo-phenyl-tetrahydrotriazin,

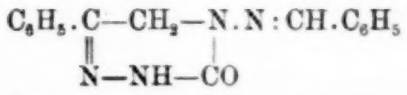


4,84, 3,91 mg Subst.: 1,05, 0,85 ccm N (16°, 732 mm).

$C_9H_9ON_3$ Ber. N 24,0 Gef. N 24,18, 24,24

Übergießt man das Aminotriazin mit Benzaldehyd oder mit einer schwach essigsauren alkoholischen Lösung des Aldehyds, so erfolgt ohne Wärmezufuhr alsbald Kondensation zum

1-Benzalamino-triazin,



Das Produkt ist leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol, Benzol und Äther. Aus Pyridin–Alkohol kommen derbe Prismen zur Abscheidung, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten und an der Luft bei längerem Liegen verwittern. Schmp. 203°.

6,95 mg Subst.: 1,058 ccm N (16°, 742 mm).

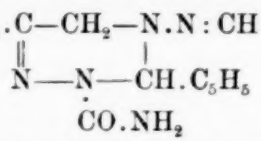
$C_{16}H_{14}N_4O.C_2H_6O$ Ber. N 17,28 Gef. N 17,55

Eine im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz erhitzte Probe zeigte folgenden N-Gehalt:

1,928 mg Subst.: 0,349 ccm N (20,5°, 726 mm).

$C_{16}H_{14}N_4O$ Ber. N 20,14 Gef. N 20,11

1-Benzalamino-2,5-diphenyl-tetrahydrotriazin-3-carbonsäureamid,

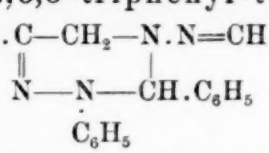


aus salzsaurem Phenacylhydrazin-semicarbazid und Benzaldehyd. Man läßt die Lösung der Komponenten in 80-prozent. Alkohol über Nacht stehen oder erwärmt einige Zeit auf 40—50°. Das in Alkohol schwer lösliche Kondensationsprodukt krystallisiert man zweckmäßig aus Pyridin–Alkohol um. Wasserhelle, glasglänzende, langgestreckte Prismen oder Säulen. Schmp. 205—206°.

7,27 mg Subst.: 1,176 ccm N (17°, 730 mm).

$C_{23}H_{21}ON_5$ Ber. N 18,28 Gef. N 18,3

1-Benzalamino-2,3,5-triphenyl-tetrahydrotriazin,



aus dem Phenylhydrazon des Benzalphenacylhydrazon und Benzaldehyd. 3 g des Dihydrazons werden in 50 ccm Chloroform suspendiert, Benzaldehyd im Überschuß und 2 Tropfen alkoholische Salzsäure hinzugefügt. Beim Erwärmen geht das Hydrazon bald in Lösung; man versetzt die Lösung nun mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol, wodurch mit dem Verdunsten des Chloroforms das Kondensationsprodukt bald in farblosen Nadeln auskrystallisiert. Aus Ligroin oder Chloroform–Alkohol erhält man feine, seidenglänzende Nädelchen, die bei 159° schmelzen. Ausbeute etwa 90% der berechneten. Die Substanz wird von Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform leicht aufgenommen, schwerer von Alkohol und Äther, ziemlich schwer von Ligroin.

0,1073 g Subst.: 12,9 ccm N (20°, 744 mm).

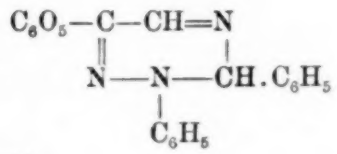
$C_{28}H_{24}N_4$ Ber. N 13,46 Gef. N 13,71

Wird das Triazin mit der 2-fach molekularen Menge Phenylhydrazin in essigsaurer, alkoholischer Lösung erhitzt, so läßt sich aus der Reaktionsflüssigkeit das als Ausgangs-

material verwendete Dihydrazon sowie Benzalphenylhydrazon isolieren.

Beim Digerieren mit 12-prozent. alkoholischer Salzsäure geht das Benzalaminotriazin mit tief roter Farbe in Lösung. Nach einigen Stunden hat sich aus der Lösung ein Gemisch von roten Nadeln und Salmiak abgesetzt[1]). Zur Entfernung des Ammonsalzes wäscht man das Produkt mit $^1/_2$ n-Salzsäure, durch die das rote Salz weder gelöst noch hydrolysiert wird. Aus verdünntem Alkohol, der mit etwas Salzsäure versetzt, läßt das Salz sich umkrystallisieren: verdünnt man die Lösung mit reichlich Wasser, so kommt die Base als gelber Niederschlag zur Fällung. Aus Alkohol oder Benzol–Petroläther krystallisiert sie in glänzenden, intensiv gelben Blättchen vom Schmp. 164°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. Der Stickstoffgehalt entspricht dem des

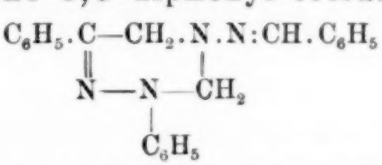
2,3,5-Triphenyl-dihydrotriazins,



3,36 mg Subst.: 0,392 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{21}H_{17}N_3$ Ber. N 13,51 Gef. N 13,3

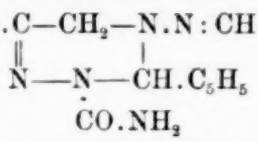
1-Benzalamino-3,5-diphenyl-tetrahydrotriazin,



entsteht in glatt verlaufender Reaktion aus dem Phenylhydrazon des Benzal-phenacylhydrazons und Formaldehyd. Das Doppelhydrazon wird in Chloroform gelöst, überschüssige Formalinlösung und soviel Alkohol dazugegeben, daß wieder eine klare Lösung entsteht. Auf Zusatz von 1—2 Tropfen alkoholischer Salzsäure und kurzes Erwärmen auf 50—60° ist die Kondensation beendet. Die mit dem gleichen Volumen Alkohol ver-

[1]) Die Reaktionsflüssigkeit enthielt außer dem roten noch ein farbloses Salz, das bei 253° und dessen Base bei 223° schmilzt. Die Menge war aber so gering, daß wir von einer weiteren Untersuchung Abstand nahmen.

1-Benzalamino-2,5-diphenyl-tetrahydrotriazin-3-carbonsäureamid,

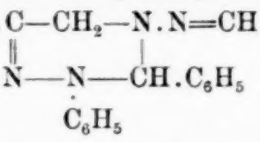


aus salzsaurem Phenacylhydrazin-semicarbazid und Benzaldehyd. Man läßt die Lösung der Komponenten in 80-prozent. Alkohol über Nacht stehen oder erwärmt einige Zeit auf 40—50°. Das in Alkohol schwer lösliche Kondensationsprodukt krystallisiert man zweckmäßig aus Pyridin–Alkohol um. Wasserhelle, glasglänzende, langgestreckte Prismen oder Säulen. Schmp. 205—206°.

7,27 mg Subst.: 1,176 ccm N (17°, 730 mm).

$C_{23}H_{21}ON_5$ Ber. N 18,28 Gef. N 18,3

1-Benzalamino-2,3,5-triphenyl-tetrahydrotriazin,



aus dem Phenylhydrazon des Benzalphenacylhydrazon und Benzaldehyd. 3 g des Dihydrazons werden in 50 ccm Chloroform suspendiert, Benzaldehyd im Überschuß und 2 Tropfen alkoholische Salzsäure hinzugefügt. Beim Erwärmen geht das Hydrazon bald in Lösung; man versetzt die Lösung nun mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol, wodurch mit dem Verdunsten des Chloroforms das Kondensationsprodukt bald in farblosen Nadeln auskrystallisiert. Aus Ligroin oder Chloroform–Alkohol erhält man feine, seidenglänzende Nädelchen, die bei 159° schmelzen. Ausbeute etwa 90% der berechneten. Die Substanz wird von Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform leicht aufgenommen, schwerer von Alkohol und Äther, ziemlich schwer von Ligroin.

0,1073 g Subst.: 12,9 ccm N (20°, 744 mm).

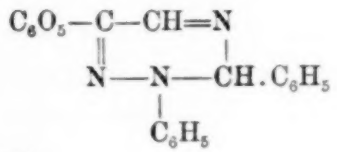
$C_{28}H_{24}N_4$ Ber. N 13,46 Gef. N 13,71

Wird das Triazin mit der 2-fach molekularen Menge Phenylhydrazin in essigsaurer, alkoholischer Lösung erhitzt, so läßt sich aus der Reaktionsflüssigkeit das als Ausgangs-

material verwendete Dihydrazon sowie Benzalphenylhydrazon isolieren.

Beim Digerieren mit 12-prozent. alkoholischer Salzsäure geht das Benzalaminotriazin mit tief roter Farbe in Lösung. Nach einigen Stunden hat sich aus der Lösung ein Gemisch von roten Nadeln und Salmiak abgesetzt[1]). Zur Entfernung des Ammonsalzes wäscht man das Produkt mit $^1/_2$ n-Salzsäure, durch die das rote Salz weder gelöst noch hydrolysiert wird. Aus verdünntem Alkohol, der mit etwas Salzsäure versetzt, läßt das Salz sich umkrystallisieren: verdünnt man die Lösung mit reichlich Wasser, so kommt die Base als gelber Niederschlag zur Fällung. Aus Alkohol oder Benzol–Petroläther krystallisiert sie in glänzenden, intensiv gelben Blättchen vom Schmp. 164°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. Der Stickstoffgehalt entspricht dem des

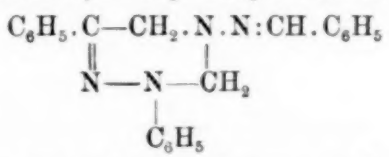
2,3,5-Triphenyl-dihydrotriazins,



3,36 mg Subst.: 0,392 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{21}H_{17}N_3$ Ber. N 13,51 Gef. N 13,3

1-Benzalamino-3,5-diphenyl-tetrahydrotriazin,



entsteht in glatt verlaufender Reaktion aus dem Phenylhydrazon des Benzal-phenacylhydrazons und Formaldehyd. Das Doppelhydrazon wird in Chloroform gelöst, überschüssige Formalinlösung und soviel Alkohol dazugegeben, daß wieder eine klare Lösung entsteht. Auf Zusatz von 1—2 Tropfen alkoholischer Salzsäure und kurzes Erwärmen auf 50—60° ist die Kondensation beendet. Die mit dem gleichen Volumen Alkohol ver-

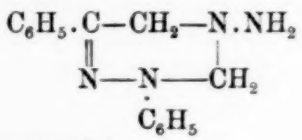
[1]) Die Reaktionsflüssigkeit enthielt außer dem roten noch ein farbloses Salz, das bei 253° und dessen Base bei 223° schmilzt. Die Menge war aber so gering, daß wir von einer weiteren Untersuchung Abstand nahmen.

setzte Lösung erstarrt beim Verdunsten des Chloroforms zu einem festen Brei von verfilzten, farblosen Nädelchen, die bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform–Alkohol bei 159—160° schmelzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äthyl- und Methylalkohol, sehr schwer in Ligroin und Petroläther.

6,38 mg Subst.: 0,916 ccm N (14,5°, 736 mm).

$C_{22}H_{20}N_4$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,5

Wird vorstehendes Triazin mit Phenylhydrazin behandelt, so wird der Triazinring nicht gelöst, sondern das Hydrazin vereinigt sich mit dem Aldehyd der Seitenkette, so daß das entsprechende Aminotriazin



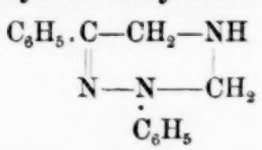
aus der Reaktion hervorgeht.

3 g Benzalaminoverbindung in 30 ccm Alkohol wurden mit 2,5 g Phenylhydrazin und wenigen Tropfen Eisessig bis zur Lösung und dann noch etwa 10 Minuten weiter erhitzt. Aus der abgekühlten Lösung werden die beiden Reaktionsprodukte, N-aminotriazin und Benzalphenylhydrazon, mit Wasser ausgefällt, die Trennung gelingt leicht mittels etwa 40-prozent. Essigsäure, von der die Aminobase leicht aufgenommen wird und mittels Ammoniak wieder ausgefällt werden kann. Die Ausbeute an Aminbase beträgt etwa 90% der berechneten. Aus konz. Benzollösung fallen glänzende Blättchen an, die bei 130° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Benzol und Toluol, schwer in Petroläther und Wasser.

5,64 mg Subst.: 1,104 ccm N (17°, 726 mm).

$C_{15}H_{16}N_4$ Ber. N 22,22 Gef. N 22,01

Diphenyltetrahydrotriazin,



Bringt man auf das N-aminotriazin, gelöst in etwa 50-proz. Essigsäure, Nitrit (2 Mol.) zur Einwirkung, so wird in normaler

Weise die Aminogruppe durch die Nitrosogruppe ersetzt. Das Nitrosamin fällt als gelber Niederschlag an, der bei wiederholten Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol–Petroläther in gelblichen Drusen oder Nadeln gewonnen wird, die bei 109—110° u. Zers. schmelzen. Löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Benzol. Das Produkt gibt die Liebermannsche Reaktion.

4,31 mg Subst.: 0,830 ccm N (20°, 720 mm).

$C_{15}H_{14}ON_4$ Ber. N 21,05 Gef. N 20,75

Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure wird die Nitrosogruppe eliminiert und man erhält das Diphenyltetrahydrotriazin, das aus der essigsauren Lösung durch überschüssige Lauge gefällt wird.

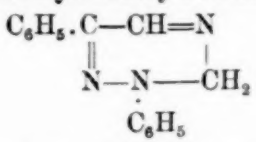
Es fällt aus Alkohol in blättrigen, — in reinem Zustande — farblosen Krystallen an, die bei 160° schmelzen. Löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol, wenig in Petroläther.

5,94 mg Subst.: 0,951 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{15}H_{15}N_3$ Ber. N 17,72 Gef. N 17,9

Das salzsaure Salz der Base schmilzt bei 190°; es löst sich klar in Wasser, erleidet also keine Hydrolyse.

3,5-Diphenyl-dihydrotriazin,



1. Darstellung aus dem Diphenyl-amino-tetrahydrotriazin. 1 g der Base wird in möglichst wenig Alkohol gelöst und 20 ccm heiße 2 n-Salzsäure zugesetzt. Es entsteht eine tiefrote Lösung, die beim Erkalten schön blutrote Krystalldrusen oder Blättchen abscheidet; das Salz läßt sich aus Alkohol–Äther, aber auch aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren; in letzterem Falle erhält man das Salz in glänzenden Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in kalter wäßriger Salzsäure. Das Salz färbt sich über 145° dunkler und schmilzt gegen 152° zu einem dunkelroten Öl.

0,1427 g Subst.: 0,0753 g AgCl. — 2,04 mg Subst.: 0,293 ccm N (21,5°, 735 mm).

$C_{15}H_{14}N_3Cl$ Ber. Cl 13,08 N 15,47 Gef. Cl 13,05 N 15,78

2. Darstellung aus der Benzalaminoverbindung des Triazins. 2 g Benzalaminoderivat werden mit 40 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und 15-prozent. Salzsäure einige Minuten gekocht, bis eine klare, rote Lösung entstanden. Darauf bläst man kurze Zeit Wasserdampf durch die Lösung, um abgespaltenen Aldehyd zum größeren Teil zu entfernen, worauf beim Erkalten das oben genannte rote Triazinsalz zur Abscheidung kommt. Ausbeute 0,8 g. — Das Salz läßt sich übrigens auch in der Weise erhalten, daß man die Benzalaminoverbindung mit alkoholischer Salzsäure bis zur klaren, roten Lösung erhitzt und nunmehr das rote Salz mit Äther fällt. Mitgefälltes Ammoniumchlorid wird durch Waschen mit verdünnter Salzsäure entfernt. Fügt man zur konzentrierten alkoholischen Lösung des roten Salzes Wasser, so erfolgt praktisch vollkommene Hydrolyse des Salzes und die Base setzt sich in kanariengelben Nädelchen ab. Schmp. 94°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Petroläther. Färbevermögen besitzt die Verbindung kaum.

0,0574 g Subst.: 0,1604 g CO_2, 0,0305 g H_2O. — 7,334 mg Subst.: 1,155 ccm N (19°, 734 mm).

$C_{15}H_{13}N_3$	Ber.	C 76,59	H 5,53	N 17,88
	Gef.	„ 76,21	„ 5,95	„ 17,78

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0796 g Subst. gaben in 9,36 g Benzol eine Depression von 0,176°.

M = 235 Gef. 235,5.

Reduktion. Die Lösung des roten Salzes in Eisessig wird beim Eintragen von Zinkstaub bald entfärbt. Nach Entfernung des überschüssigen Zinkstaubes verdünnt man mit reichlich Wasser und fällt die entstandene Base vollends durch Neutralisieren der Flüssigkeit mit Ammoniak. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol, dann aus Benzol–Petroläther schmolz die Base bei 160° und erwies sich identisch (Mischschmelzpunkt) mit dem oben beschriebenen 3,5-Diphenyl-tetrahydrotriazin.

0,0892 g Subst.: 0,2472 g CO_2, 0,053 g H_2O.

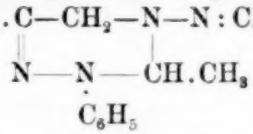
$C_{15}H_{15}N_3$ Ber. C 75,95 H 6,33 Gef. C 75,58 H 6,65

Nachfolgend seien noch einige Triazine kurz beschrieben, die aus dem Dihydrazon

$$C_6H_5.C(=N.NH.C_6H_5).CH_2.NH.N{:}CH.C_6H_5$$

durch Kondensation mit Aldehyden und Ketonen leicht zu erhalten sind.

Benzalamino-methyl-diphenyl-tetrahydrotriazin,

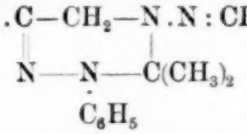


aus dem Dihydrazon und Acetaldehyd in schwach salzsaurer alkoholischer Lösung. Aus Benzol–Petroläther oder Ligroin in glänzenden Nadelbüscheln, aus Alkohol mehr in harten Drusen. Schmp. 126°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Die alkoholische Lösung des Triazins färbt sich beim Erwärmen mit Salzsäure rot, beim Neutralisieren fällt eine gelbe Base nieder.

11,69 mg Subst.: 1,629 ccm N (23°, 744 mm).

$C_{23}H_{22}N_4$ Ber. N 15,56 Gef. N 15,73

Benzalamino-dimethyl-diphenyl-triazin,

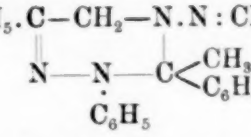


$^1/_2$ g Dihydrazon wurden mit 10 ccm Aceton und einem Tropfen Salzsäure erwärmt, bis Lösung erfolgt. Das Triazin scheidet sich namentlich nach Verdünnen der Lösung mit Alkohol bald in farblosen Krystalldrusen ab. Aus Pyridin–Alkohol erhält man Nädelchen vom Schmp. 176°. Leicht löslich in Pyridin und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther.

0,093 g Subst.: 12,6 ccm N (19°, 731 mm).

$C_{24}H_{24}N_4$ Ber. N 15,27 Gef. N 15,25

Benzalamino-methyl-triphenyl-triazin,



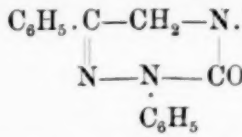
aus Dihydrazon und Acetophenon beim Erhitzen in ganz schwach salzsaurem Alkohol. Das Kondensationsprodukt, umkrystallisiert aus Benzol–Petroläther, erscheint in farblosen Nadeln vom Schmp. 153—154°. Leicht löslich in Benzol,

Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther, kaum in Petroläther. Wird von alkoholischer Salzsäure beim Erwärmen mit dunkelroter Farbe aufgenommen.

0,1091 g Subst.: 12,8 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{29}H_{26}N_4$ Ber. N 13,02 Gef. N 13,16

Benzalamino-2-oxo-diphenyltriazin,



Das Dihydrazon wird in Benzol suspendiert und überschüssiges Phosgen in 20-prozent. benzolischer Lösung eingetropft. Die Reaktion gestaltet sich nicht sehr lebhaft. Das entstandene Triazin scheidet sich in feinen Nädelchen ab, die bald abgesaugt wurden, da bei längerem Stehen der Reaktionsflüssigkeit Verschmierung eintrat. Die Ausbeute betrug nur 50%. In reinem Zustande schmilzt das Ketoderivat bei 199°. Leicht löslich in Pyridin, weniger in Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

5,53 mg Subst.: 0,750 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{22}H_{18}ON_4$ Ber. N 15,82 Gef. N 15,52

Herrn Dr. Franz Strätz danken wir bestens für seine Mitwirkung.

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen

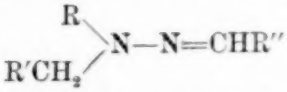
Über den Einfluß der Kernsubstitution bei asymmetrischen Benzyl-aryl-hydrazinen

Von **M. Busch** und **Karl Lang**

Mit 1 Figur

(Eingegangen am 10. Januar 1936)

Nachdem bei sekundären Aminoketonhydrazonen neben den beiden Stereoisomeren noch eine dritte Form entdeckt worden war[1]), die sich racematähnlich aus den beiden Stereoisomeren aufbaut, sind wir der Erscheinung auch bei sekundären Aldehydrazonen nachgegangen. Wie inzwischen festgestellt worden ist, tritt die Racematbildung nur auf, wenn der Hydrazinrest des Hydrazons zwei verschiedene Alkyle trägt; wir haben deshalb zum Aufbau der Aldehydrazone die asymmetrischen sekundären Benzyl-aryl-hydrazine herangezogen, die sich leicht gewinnen lassen und durch Wechsel von Art und Stellung der Substituenten in den beiden Benzolkernen weitgehende Variation gestatten. Obwohl die Hydrazone der Form

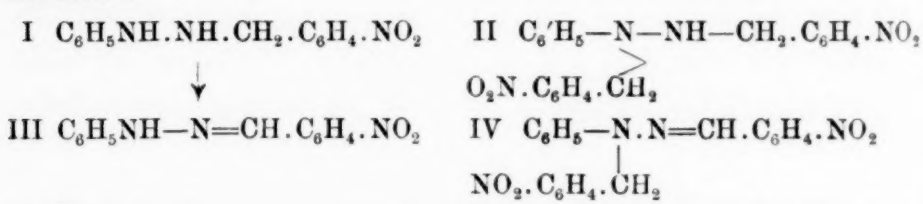


in größerer Anzahl untersucht wurden, konnten wir, wie gleich vorausgeschickt sei, bei keinem Derivat das Auftreten von Isomeren beobachten. Demgegenüber hat L. Vecchiotti[2]) bei Nitroderivaten von primären und sekundären Benzalhydrazonen je zwei verschiedenfarbige — rote und gelbe — Formen erhalten; bei diesen dürfte es sich ihrem Verhalten nach jedoch nicht um Stereoisomerie, sondern um sogenannte Chromo-

[1]) Busch, Wesely u. O. Küspert, Ber. **64**, 1589 (1931).
[2]) Chem. Zentralbl. **1913**, II, 1044; **1914**, I, 661.

isomerie handeln, worauf schon die Tatsache hindeutet, daß die beiden Formen nur auftreten, wenn eine oder mehrere Nitrogruppen sich im Hydrazonmolekül befinden. Endlich sind solch verschiedenfarbige, leicht ineinander umwandelbare Formen z. B. von Polynitroverbindungen bekannt, bei denen Stereoisomerie nicht in Frage kommt (vgl. auch S. 303).

Obwohl, wie bereits bemerkt, das ursprünglich gesteckte Ziel nicht zu erreichen war, haben wir bei dieser Gelegenheit die Einwirkung von Benzylchloriden auf Arylhydrazine etwas näher verfolgt. Die Reaktion nimmt vielfach nicht den normalen Verlauf zum asymmetrischen, sekundären Benzyl-arylhydrazin; sie wird vielmehr durch Substituenten in den aromatischen Kernen der beiden Komponenten weitgehend beeinflußt, und zwar spielt sowohl die Natur der Substituenten wie ihre Stellung eine Rolle. Die erste Beobachtung in dieser Richtung liegt von C. Paal und A. Bodewig[1]) vor, die bei der Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf Phenylhydrazin als Hauptprodukt asymmetrisches Nitrobenzylphenylhydrazin fanden, daneben aber auch die symmetrische (I), sowie die 2-fach benzylierte Verbindung (II), wobei angenommen wurde, daß I durch Autoxydation leicht in die entsprechende Azoverbindung übergeht. O. Flaschner[2]) konnte späterhin nachweisen, daß das vermeintliche Hydrazin I das Hydrazon III darstellt:



in Übereinstimmung mit J. Thiele und Heuser[3]), die festgestellt haben, daß die Umgruppierung

sich außerordentlich leicht vollzieht, da die Hydrazonform die energetisch begünstigte ist. II ist in Wirklichkeit Hydrazon IV; es kommt nach Ofner[4]) dadurch zustande, daß das

[1]) Ber. **25**, 2896 (1892).
[2]) Monatsh. Chem. **26**, 1096 (1905); Chem. Zentralbl. **1905**, II, 1531.
[3]) Ann. Chem. **290**, 9 (1896); ferner E. Fischer, Ber. **29**, 793 (1896).
[4]) Ber. **37**, 3363 (1904).

in geringer Menge gebildete Hydrazon III seinen Hydrazinrest gegen das in großem Überschuß in der Reaktionsmasse vorhandene sekundäre Nitrobenzylphenylhydrazin austauscht.

Unsere Versuche haben nun folgendes ergeben:

1. Reaktion zwischen Arylhydrazinen und Benzylchloriden. Bei der Einwirkung von Benzylchloriden auf nitriertes Phenylhydrazin entsteht nicht das zunächst erwartete asymmetrische Benzyl-aryl-hydrazin, sondern nur das Hydrazon $NO_2.C_6H_4.NH—N=CH.C_6H_5$. Ob infolge der hemmenden Wirkung der Nitrogruppe auf die Alkylierung des α-Stickstoffs unmittelbar das symmetrische Benzyl-aryl-hydrazin gebildet wird oder dieses erst durch Umlagerung der primär entstandenen, asymmetrischen Verbindung entsteht, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Da Hydrazon auch anfällt, bzw. in um so größerer Menge sich bildet, je mehr die Aufnahme des Benzylrestes am α-Stickstoff erschwert erscheint — erkennbar an dem langsamen und quantitativ ungünstigen Verlauf der Reaktion — d. h. wenn ein Orthosubstituent sowohl im Phenylhydrazin als auch im Benzylchlorid steht, so wird man aus sterischen Gründen zur Annahme neigen, daß die Benzylierung vom α- zum β-Stickstoff gedrängt wird. Demgegenüber ist aber zu berücksichtigen, daß gewisse sekundäre Hydrazine zu Hydrazonen oxydiert werden:

$$\left.\begin{matrix} R \\ R'CH_2 \end{matrix}\right\rangle N.NH_2 \longrightarrow RNH.N=CHR',$$

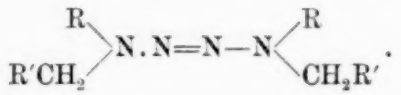
und zwar solche, bei denen die Bindung des Benzylrestes am α-Stickstoff durch Art und Ort des Substituenten gelockert erscheint. Die Tendenz zur Bildung der energetisch bevorzugten, beständigen Hydrazonform findet hier gleichsam eine Unterstützung in der lockeren Bindung des Benzyls am α-Stickstoff und dadurch erleichterten Abwanderung zum β-Stickstoff.

Im Vergleich zur Nitrogruppe üben andere Substituenten im Kern des Phenylhydrazins eine geringere Wirkung aus, h. h. wir konnten stets die as. sek. Hydrazine aus der Reaktionsmasse isolieren; Orthosubstitution macht sich hier durch geringere Ausbeute an sek. Hydrazin geltend.

Substitution im Benzylchlorid verhindert nicht die Bildung des as. sek. Hydrazins, doch ist auch hier Ortho-

substitution in Erschwerung der Reaktion bemerkbar. Ist dagegen gleichzeitig das Phenylhydrazin orthosubstituiert (o-Tolyl), so erhält man mit den drei Nitrobenzylchloriden asym. Hydrazine nicht mehr, sondern Hydrazone (III), wobei die oxydierende Wirkung der Nitrogruppe eine Rolle spielen dürfte. O-Chlorbenzylchlorid liefert mit o-Tolylhydrazin noch asym. sek. Hydrazin, allerdings erst bei hoher Reaktionstemperatur und in mangelhafter Ausbeute. Auffallenderweise bekamen wir aus o-Chlorphenylhydrazin im Gegensatz zum o-Tolylhydrazin mit Nitrobenzylchloriden noch as. Hydrazin, während o-Bromphenylhydrazin gleich Nitrophenylhydrazin nur Hydrazone lieferte.

2. Die Oxydation der asym. sek. Benzyl-aryl-hydrazine sollte bei normalem Verlauf zu den Tetrazenen führen:



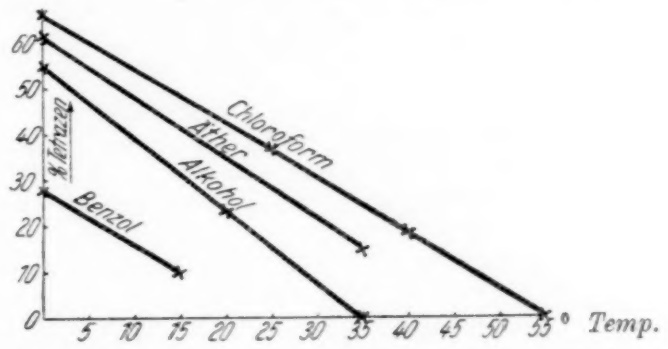
Das asym. Benzylphenylhydrazin liefert das entsprechende Tetrazen bei Anwendung verschiedener Oxydationsmittel fast quantitativ. Anders gestaltet sich das Verhalten der substituierten Benzyl-aryl-hydrazine. Zum vergleichenden Studium haben wir die bequem zu handhabende Oxydation mit Quecksilberoxyd gewählt, zumal dabei auch die Reaktionsprodukte leicht zu isolieren sind. Diese Methode bietet zugleich den Vorteil, daß man den Beginn tiefer greifender Zersetzungen an der Entwicklung von Stickstoff erkennt und eventuell durch Herabsetzung der Reaktionstemperatur hintanhalten kann. Unsere Beobachtungen lassen nun deutlich erkennen, wie der Verlauf des Oxydationsprozesses durch Art und Stellung der Substituenten beeinflußt wird.

Substitution im Kern des Phenylhydrazins bewirkt die Bildung von Hydrazonen (III); nur in einem Falle — beim Benzyl-o-chlorphenyl-hydrazin — konnte neben Hydrazon das entsprechende Tetrazen in geringer Menge isoliert werden. Substitution im Benzyl spielt aus leicht ersichtlichen, sterischen Gründen eine geringere Rolle, so daß einige dieser sek. Hydrazine noch Tetrazen lieferten. Beim o-Nitrobenzyl-phenylhydrazin konnte auch der Einfluß der Temperatur der Reak-

tionsflüssigkeit verfolgt werden. In Chloroform mit Quecksilberoxyd wurden erhalten

Bei 0° . . . . . 66% Tetrazen und 34% Hydrazon
„ 25° . . . . . 37% „ „ 63% „
„ 55° . . . . . 100% Hydrazon

Die Prozentsätze beziehen sich nicht auf die berechnete Ausbeute, sondern auf den Gehalt des Oxydationsproduktes an beiden Körpern. Das folgende Bild zeigt gleichzeitig wie außer der Temperatur die Natur des Lösungsmittels sich geltend macht. Chloroform erweist sich demnach als das gün-



Oxydation des Phenyl-o-nitrobenzylhydrazin mit HgO

stigste Medium für die Bildung des Tetrazens, eine bei der Charakterisierung sekundärer Hydrazine bekannte Erfahrung. Ob die Oxydation zum Hydrazon im Sinne folgender Formeln:

$$\begin{matrix} R \\ R'CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N.NH_2 \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R'CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N.N{=}N.N\!<\!\begin{matrix} R \\ CH_2R' \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\begin{matrix} R \\ R'CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N.N{=} \longrightarrow RN{=}N.CH_2R' \longrightarrow RNH.N{=}CHR'$$

nach Flaschner (a. a. O.) über das Tetrazen führt, möchten wir bezweifeln, da Tetrazen unter den oben genannten Bedingungen auch selbst in siedendem Chloroform oder Alkohol, nicht in das Hydrazon überzuführen ist; es krystallisiert aus diesen Lösungen restlos wieder aus. Der Oxydationsprozeß dürfte deshalb wohl in der oben bereits angedeuteten Weise verlaufen. Die Hydrazinmolekel stellt sich primär unter Wanderung des — in den betreffenden Fällen gelockerten — Benzylrestes zum β-Stickstoff in die symmetrische Verbindung ein,

Tabelle

Komponenten		Reaktionsprodukte		Oxydationsprodukte der sek. Hydrazine mit Quecksilberoxyd	
Hydrazin	Benzylchlorid	asym. sek. Hydrazin	Hydrazon	Tetrazen	Hydrazon
o-Tolylhydrazin	Benzylchlorid	Ausbeute 70 %	Ausbeute —	—	+
m-Tolylhydrazin	desgl.	75 %	—	—	+
p-Tolylhydrazin	„	80 %	—	—	+
o-Chlorphenylhydrazin	„	67 %	—	(bei 0° aus 1 g 0,2 g Tetrazen)	(aus 1 g 0,6 g Hydrazon)
p-Nitrophenylhydrazin	„	—	80 % neben anderen Produkten	—	—
Phenylhydrazin	o-Nitrobenzylchlorid	60 %	—	bei 0° Ausbeute 66 %	Ausbeute 34 %
desgl.	p-Nitrobenzylchlorid	80 %	—	60 %	wenig Hydrazon
„	m-Nitrobenzylchlorid	65 %	wenig	—	53 %
„	o-Chlorbenzylchlorid	+	„	—	+
o-Tolylhydrazin	o-Nitrobenzylchlorid, ebenso o-Nitro-benzylbromid	—	+ 65 %		
desgl.	m-Nitrobenzylchlorid	—	+		
„	p-Nitrobenzylchlorid	—	+		
m-Tolylhydrazin	o-Nitrobenzylchlorid	60 %	—	—	+
desgl.	m-Nitrobenzylchlorid	+	—	—	+
„	p-Nitrobenzylchlorid	70 %	—	—	+
p-Tolylhydrazin	o-Nitrobenzylchlorid	+ 60 %	—	—	—
desgl.	m-Nitrobenzylchlorid	+	—		
„	p-Nitrobenzylchlorid	+ 68 %	—	—	orange Nadeln, Schmp. 160°, 65 %
o-Tolylhydrazin	o-Chlorbenzylchlorid	+ 40 %	—	bei 0° ölige Produkte	
m-Tolylhydrazin	desgl.	+ 60 %	—	nur ölige Produkte	

Tabelle (Fortsetzung)

Komponenten		Reaktionsprodukte		Oxydationsprodukte der sek. Hydrazine mit Quecksilberoxyd	
Hydrazin	Benzylchlorid	asym. sek. Hydrazin	Hydrazon	Tetrazen	Hydrazon
p-Tolylhydrazin	o-Chlorbenzylchlorid	Ausbeute +	—	nur ölige Produkte	
o-Chlorphenylhydrazin	o-Nitrobenzylchlorid	+ 55 %	—	—	Ausbeute + 70 %
desgl.	p-Nitrobenzylchlorid	+ 65 %	—	—	+
„	o-Chlorbenzylchlorid	+ 65 %	—	—	83 %
Reaktion erfolgt bei 125° momentan					
o-Bromphenylhydrazin	o-Nitrobenzylchlorid	—	Ausbeute + 85 %		
p-Nitrophenylhydrazin	p-Nitrobenzylchlorid	—	+		
In Xylol bei 140°					
p-Nitrophenylhydrazin	o-Chlorbenzylchlorid	—	+		

um dann unter Dehydrierung zu der begünstigten Hydrazonform zu gelangen. Ist sowohl der Kern des Hydrazins wie der des Benzyls substituiert, so konnte in keinem Falle — auch wenn die Reaktionstemperatur unter 0° gehalten wurde — ein Tetrazen, sondern nur das betreffende Hydrazon aus der Reaktionsflüssigkeit isoliert werden.

Die vorstehende Tabelle gewährt eine Übersicht über die experimentellen Befunde.

Kurz zusammengefaßt hat die Untersuchung ergeben:

1. Durch Substitution im Kern des Phenylhydrazins wird die Aufnahme des Benzylrestes am α-Stickstoff je nach Art und Stellung des Substituenten erschwert oder ganz verhindert; im letzteren Falle tritt das Benzyl an den β-Stickstoff, das entstandene sym. sek. Hydrazin wird aber sofort zum Hydrazon dehydriert, Substitution im Kern des Benzyls übt eine geringere Wirkung auf den Verlauf der Alkylierung aus.

2. Gelockerte Bindung des Benzyls am α-Stickstoff tut sich dadurch kund, daß bei der Oxydation nicht Tetrazen,

sondern Hydrazon entsteht. Abwanderung des Benzyls vom α- zum β-Stickstoff.

Versuche

Da die Einwirkung mancher Benzylchloride, insbesondere der Nitroderivate, auf die primären Hydrazine mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgt, haben schon Paal und Bodewig (a. a. O.) in alkoholischer Lösung gearbeitet. Bei träge reagierenden Komponenten wird dadurch die Reaktionsdauer aber verlängert und gleichzeitig das quantitative Ergebnis durch die Bildung von Nebenprodukten beeinträchtigt. Es empfiehlt sich deshalb das Gemisch der Komponenten (2 Mol. Hydrazin und 1 Mol. Chlorid) mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol oder Benzol zu vermischen und nun die Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade einzuleiten; sie geht dann häufig ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende, wobei das Verdampfen des Lösungsmittels einer zu starken Erwärmung und Zersetzung vorbeugt. Tritt die Reaktion nur sehr schwer ein, d. h. wenn z. B. beide Komponenten Orthosubstituenten tragen, so wird in siedendem Xylol gearbeitet. Durch Abscheidung des salzsauren Salzes des betreffenden primären Hydrazins erstarrt das Reaktionsprodukt bald zu einer festen Krystallmasse, aus der sich das entstandene sekundäre Hydrazin leicht isolieren läßt, indem man die Löslichkeit der salzsauren Salze des asym. sek. Hydrazins in Chloroform zu Hilfe nimmt. Man digeriert das Reaktionsprodukt mit reichlich Chloroform; dabei bleibt das bei dem Prozeß entstandene Salz des primären Hydrazins zurück.

Um die Chloroformlösung nun von überschüssigem, bzw. nicht in Reaktion getretenem, primärem Hydrazin zu befreien, wird diese Base mit der zur Fällung eben ausreichenden Menge Salzsäure behandelt, wobei keine Gefahr besteht, daß etwa salzsaures sekundäres Hydrazin mit ausgeschieden wird. Im Filtrat vom Salz des primären Hydrazins hat man nun das gewünschte Benzyl-aryl-hydrazin in fast reiner Form; das Chloroform wird am besten im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Lauge behandelt und die Base mit Äther aufgenommen. Da manche sekundären Hydrazine als Öle anfallen, nimmt man noch eine Reinigung über das salzsaure Salz vor, das zudem auch länger haltbar ist wie die vielfach unbeständigen Basen.

A. Substituent im Kern des Phenylhydrazins

as. Benzyl-o-tolylhydrazin aus o-Tolylhydrazin (10 g) und Benzylchlorid (5 g) beim Erwärmen mit 10 ccm Alkohol auf siedendem Wasserbad. Die Base wird als gelbes Öl erhalten; das salzsaure Salz ist leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in kaltem Benzol; aus heißem Benzol fällt es in farblosen Nadeln vom Schmp. 176° an.

Die Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroform verläuft auch bei 0° unter Stickstoffentwicklung; aus der Lösung konnte nur das bekannte Benzal-o-tolyl-hydrazon[1]) vom Schmp. 102° isoliert werden.

Benzal-(benzyl-o-tolyl-hydrazon) scheidet sich bald in farblosen Prismen vom Schmp. 93° aus, wenn man zur kalten alkoholischen Lösung des salzsauren, sek. Hydrazins Benzaldehyd gibt. Leicht löslich in Äther und Chloroform, weniger leicht in Alkohol.

0,1717 g Subst.: 14,1 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{21}H_{20}N_2$ Ber. N 9,33 Gef. N 9,40

as. Benzyl-m-tolyl-hydrazin erhält man wie oben aus Benzylchlorid und m-Tolylhydrazin als gelbes Öl. Es reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Das salzsaure Salz bildet lange, farblose Nadeln vom Schmp. 166°, die in Chloroform und Alkohol leicht löslich, in Wasser weniger löslich sind.

0,1297 g Subst.: 13,0 ccm N (21°, 743 mm).

$C_{14}H_{16}N_2.HCl$ Ber. N 11,29 Gef. N 11,38

Die freie Base gibt bei der Oxydation nur das Benzal-m-tolyl-hydrazon[2]) vom Schmp. 96°; farblose Nadeln.

Benzal-(benzyl-m-tolyl)hydrazon wird analog wie die o-Verbindung erhalten und krystallisiert aus Alkohol in feinen, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 145°, die in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol löslich sind.

0,1242 g Subst.: 10,3 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{21}H_{20}N_2$ Ber. N 9,33 Gef. N 9,43

---

[1]) Chem. Zentralbl. **1903**, II, 1432.
[2]) Chem. Zentralbl. **1905**, II, 1299.

as. Benzyl-p-tolyl-hydrazin

Darstellung wie bei der entsprechenden o- und m-Verbindung. Das Hydrochlorid krystallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 161°; leicht löslich in Chloroform und Alkohol. Ausbeute 80%. Die Base, die nur als Öl isoliert werden konnte, gibt bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd nur p-Tolyl-benzal-hydrazon, Schmp. 125° (u. Zers.) in Form schmutzig-gelber Prismen[1]).

Benzal-(benzyl-p-tolyl-hydrazon) fällt aus der alkoholischen Lösung des salzsauren sek. Hydrazins auf Zusatz von Benzaldehyd aus. Löslich in Äther, Chloroform und Alkohol. Aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 138°.

0,1375 g Subst.: 11,3 mm N (20°, 746 mm).

$C_{21}H_{20}N_2$ Ber. N 9,33 Gef. N 9,40

as. Benzyl-o-chlorphenylhydrazin erhält man durch Erwärmen von 12 g o-Cl-phenylhydrazin mit 5 g Benzylchlorid und 10 ccm Alkohol auf siedendem Wasserbad. Das auskrystallisierte Salz war nicht wie in den übrigen Fällen das Salz der primären, sondern der sekundären Base. Nachdem das primäre Hydrazin durch Digerieren des Reaktionsproduktes mit Äther entfernt, wurde das salzsaure sekundäre Hydrazin durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und so in farblosen, flachen Nadeln gewonnen, die bei 219° u. Zers. schmelzen. Löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther; durch Wasser tritt hydrolytische Spaltung ein. Die Base, aus dem Salz mit verdünnter Natriumacetatlösung abgeschieden, krystallisiert aus Alkohol oder Ligroin in farblosen Nadeln. Schmelzpunkt 67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin.

0,1178 g Subst.: 12,5 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{13}H_{13}N_2Cl$ Ber. N 12,04 Gef. N 12,11

Durch Oxydation von 1 g der Base mit Quecksilberoxyd in Chloroform bei 0° ergaben sich 0,2 g Di-(o-Chlorphenylbenzyl)tetrazen, das nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Chloroforms auf Zusatz von Alkohol in farblosen

[1]) Chem. Zentralbl. **1908**, II, 689.

Nadeln vom Schmp. 137° auskrystallisierte. Löslich in Chloroform und Äther, schwer in Alkohol.

0,0922 g Subst.: 9,8 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{26}H_{22}N_4Cl_2$ Ber. N 12,14 Gef. N 12,17

Aus dem Filtrat des Tetrazens erhält man durch Zusatz von Wasser noch 0,6 g Benzal(-o-Chlorphenyl-hydrazon); farblose Nadeln. Schmp. 73°, identisch mit dem aus o-Chlorphenylhydrazin und Benzaldehyd dargestellten Hydrazon[1]).

Benzal-(benzyl-o-chlorphenyl-hydrazon) entsteht durch Kondensation des salzsauren sek. Hydrazins mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung. Farblose Nadeln aus Alkohol, Schmp. 95°; löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

0,1314 g Subst.: 10,1 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{20}H_{17}N_2Cl$ Ber. N 8,75 Gef. N 8,81

Einwirkung von Benzylchlorid auf p-Nitro-phenylhydrazin

10 g p-Nitrophenylhydrazin werden mit 4 g Benzylchlorid in 15 ccm Xylol im Paraffinbad 10 Minuten erhitzt; bei 135° setzt die Reaktion lebhaft ein. Die Weiterverarbeitung erfolgt wie üblich. as. Hydrazin ist nicht entstanden. Neben einer Spur unveränderten p-Nitrophenylhydrazins wurde in einer Ausbeute von 80% Benzal-p-Nitrophenyl-hydrazon[2]) in braunen Blättchen vom Schmp. 193° isoliert, ferner 0,3 g Benzyl-p-nitranilin[3]).

B. Substituent im Benzylrest

as. o-Nitrobenzyl-phenyl-hydrazin[4])

11 g Phenylhydrazin und 8 g o-Nitrobenzylchlorid werden mit 15 ccm Alkohol auf siedendem Wasserbade erhitzt, wobei die Reaktion bald einsetzt. Die zu einem braunen Krystallkuchen erstarrte Reaktionsmasse wird zur Isolierung des sek. Hydrazins wie üblich mit Chloroform behandelt. Das salzsaure

[1]) Chem. Zentralbl. **1913**, II, 496.
[2]) Ber. **36**, 357 (1903).
[3]) Beilstein XII, S. 1024.
[4]) Ber. **25**, 2896 (1892).

Salz wurde in farblosen, feinen Nadeln erhalten, auch die Base entsprach den Angaben von Paal und Bodewig[1].

Die Oxydation von 1 g der Base bei 0° in Chloroform ergab nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Lösungsmittels 66% an Di-o-nitrobenzyl-diphenyl-tetrazen[2].

Aus der Mutterlauge erhält man bei Zusatz von Wasser noch 0,3 g o-Nitrobenzal-phenyl-hydrazon[3]; dunkelrote Nadeln. Schmp. 153°.

Bezüglich Temperaturabhängigkeit der Reaktion (vgl. S. 295).

Kondensationsprodukte des o-Nitrobenzyl-phenyl-hydrazins

a) Benzal-(o-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon) entsteht bereits in der Kälte beim Zutropfen von Benzaldehyd zur alkoholischen Lösung des salzsauren o-Nitrobenzyl-phenyl-hydrazin. Gelbe Nadeln, Schmp. 138°; leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol.

Ausbeute fast quantitativ.

0,1195 g Subst.: 13,5 ccm N (19°, 732 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 12,69 Gef. N 12,72

b) o-Nitrobenzal-(o-nitro-benzyl-phenylhydrazon) wurde erhalten aus äquivalenten Mengen o-Nitrobenzyl-phenyl-hydrazin und o-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung. Die Eigenschaften stimmten mit den in der Literatur[4] angegebenen überein. Eine zweite Form wurde nicht beobachtet.

c) m-Nitrobenzal-(o-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon) wird ganz analog aus den beiden Komponenten quantitativ erhalten. Aus Alkohol gelbe Nadeln, Schmp. 147°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, weniger leicht in Alkohol.

0,121 g Subst.: 15,7 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{20}H_{16}N_4O_4$ Ber. N 14,89 Gef. N 14,99

as. p-Nitrobenzyl-phenylhydrazin. 9 g Phenylhydrazin werden mit 6,5 g p-Nitrobenzylchlorid und 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion ist innerhalb weniger Minuten beendet. Isolierung erfolgte mittels Chloro-

[1] Ber. **25**, 2896 (1892).
[2] Chem. Zentralbl. **1905**, II, 1533; Monatsh. Chem. **26**, 1073 (1905).
[3] Chem. Zentralbl. **1905**, II, 1533.
[4] Chem. Zentralbl. **1908**, II, 408.

form, wie üblich. Ausbeute 80%. Die Eigenschaften entsprachen den Angaben Flaschners[1]).

Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroform bei 0° bleibt nach dem Verdunsten des Chloroforms im Vakuum eine dickflüssige Masse zurück; beim Digerieren mit Alkohol liefert sie zunächst gelbe, blättrige Krystalle, die sich in der Lösung schnell in blutrote Krystalldrusen umwandeln, die wie die gelben bei 163—164° u. Zers. schmelzen und beide in der Flamme verpuffen, also allem Anschein nach 2 Formen des Tetrazens darstellen. Eine Umwandlung in Hydrazon ist auch bei längerem Sieden in Chloroform oder Alkohol nicht zu beobachten. Die gelbe Form läßt sich dadurch erhalten, daß man die noch warme Lösung in Chloroform mit der 3- bis 4-fachen Menge Alkohol versetzt; es fallen dann gelbe, blättrige Krystalle nieder. Fügt man dagegen zur Chloroformlösung das gleiche Volumen Alkohol, so krystallisieren die gelbe und die rote Form nebeneinander aus; im Verlauf einiger Stunden wandelt sich in der Flüssigkeit die gelbe Form in die beständigere rote um. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol. Augenscheinlich liegt sogenannte Chromoisomerie vor, bei der sich hier wie in zahlreichen anderen Fällen die rote Form als die stabile erweist.

0,0942 g Subst.: 14,4 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{26}H_{22}O_4N_8$ Ber. N 17,43 Gef. N 17,44

Aus der Mutterlauge des Tetrazens läßt sich durch Zusatz von Wasser eine geringe Menge p-Nitrobenzal-phenylhydrazon[2]) isolieren. Rote Nadeln. Schmp. 155°.

Kondensationsprodukte des p-Nitrobenzyl-phenylhydrazins

Benzal-(p-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon). Die Kondensation des salzsauren Phenyl-p-nitro-benzylhydrazins mit Benzaldehyd erfolgt in Alkohol ohne Wärmezufuhr. Gelbe Nadeln, Schmp. 96°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Benzol und Alkohol. Zum Umkrystallisieren dient Alkohol.

0,0994 g Subst.: 11,2 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 12,69 Gef. N 12,78

[1]) Chem. Zentralbl. **1905**, II, 1533. [2]) Beilstein XV, 137.

o-Nitrobenzal-(p-Nitrobenzyl-phenyl-hydrazon). Darstellung wie oben aus salzsaurem Hydrazin und o-Nitrobenzaldehyd. Aus Alkohol krystallisiert das Hydrazon in orangefarbenen Nadeln, Schmp. 111°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, weniger leicht in Alkohol.

0,1032 g Subst.: 13,6 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_4$ Ber. N 14,89 Gef. N 14,97

m-Nitrobenzal-(p-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon). Analoge Darstellung wie oben mit entsprechenden Komponenten. Aus Alkohol in goldgelben Nadeln, Schmp. 150°; leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,113 g Subst.: 14,8 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{20}H_{16}N_4O_4$ Ber. N 14,89 Gef. N 15,03

p-Nitrobenzal-(p-nitrobenzyl-phenyl-hydrazin). Abweichend von Flaschner[1]) wurde der Schmelzpunkt bei 141° (statt 132°) gefunden.

as. m-Nitrobenzyl-phenylhydrazin aus Phenylhydrazin und m-Nitrobenzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbade. Neben 65% sek. as. Hydrazin entstand eine geringe Menge m-Nitrobenzal-phenylhydrazon[2]). Braune Nadeln. Schmp. 121°. Das sek. Hydrazin bildet ein gelbrotes Öl, reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Das salzsaure Salz krystallisiert in farblosen Nadeln, die sich bei 185—187° zersetzen.

0,2765 g Subst.: 0,1385 g AgCl.

$C_{13}H_{14}O_2N_2Cl$ Ber. Cl 12,68 Gef. Cl 12,75

Die Oxydation der Base mit Quecksilberoxyd in Chloroform bei Zimmertemperatur lieferte unter Stickstoffentwicklung nur das schon erwähnte Nitrobenzal-hydrazon.

Kondensationsprodukt des m-Nitrobenzyl-phenylhydrazins

(bei allen Versuchen kam das salzsaure Hydrazin zur Anwendung)

a) Benzal-(m-nitrobenzyl-phenylhydrazon). Zitronengelbe Nadeln. Schmp. 145°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol.

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1905, II, 1533; Monatsh. Chem. 26, 1079 (1905).

[2]) Beilstein XV, 137.

0,1223 g Subst.: 13,7 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 12,69 Gef. N 12,79

b) o-Nitrobenzal-(m-nitrobenzyl-phenylhydrazon). Aus Alkohol in ziegelroten Nadeln. Schmp. 125°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol.

0,1142 g Subst.: 14,8 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_4$ Ber. N 14,89 Gef. N 14,88

c) m-Nitrobenzal-(m-nitrobenzyl-phenylhydrazon). Goldgelbe Nadeln. Schmp. 132°. Die Löslichkeit entspricht der des vorhergehenden Hydrazons.

0,1069 g Subst.: 13,9 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_4$ Ber. N 14,89 Gef. N 14,93

d) p-Nitrobenzal-(m-nitrobenzyl-phenylhydrazon). Feine, orangerote Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 189°. Ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie bei obigen Hydrazonen.

0,1076 g Subst.: 14,3 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{20}H_{16}O_4N_4$ Ber. N 14,89 Gef. N 14,98

as. o-Chlorbenzyl-phenylhydrazin aus Phenylhydrazin (12 g) und o-Cl-Benzylchlorid (8 g) mit 10 ccm Alkohol auf siedendem Wasserbad. Reinigung und Trennung des sek. Hydrazins mit Chloroform. Nachdem das Chloroform verdampft ist, nimmt man das sek. Hydrazin in Äther auf und fällt es als salzsaures Salz; das ätherische Filtrat hinterließ beim Abdestillieren einen Rückstand, aus dessen Alkohollösung eine geringe Menge (0,4 g) Phenyl-o-Cl-benzalhydrazon erhalten wurde.

Das salzsaure Hydrazin bildet lange, farblose Nadeln, die bei 208° unter Zersetzung schmelzen und durch Wasser zerlegt werden.

0,1718 g Subst.: 15,7 ccm N (20°, 711 mm).

$C_{13}H_{14}N_2Cl_2$ Ber. N 10,45 Gef. N 10,38

Die Base bildet ein farbloses Öl, leichtlöslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform. Fehlingsche Lösung reagiert in der Wärme. Bei der Oxydation mit HgO entsteht bei Zimmertemperatur o-Chlorbenzal-phenyl-hydrazon[1]), blaßgelbe Prismen, Schmp. 86°.

[1]) Chem. Zentralbl. **1903**, II, 427.

p-Nitrobenzal-(o-chlorbenzyl-phenylhydrazon). Aus Alkohol zitronengelbe Nadeln. Schmp. 122°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, löslich in Alkohol.

0,141 g Subst.: 14,5 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_3Cl$ Ber. N 11,50 Gef. N 11,61

C. Substituent im Kern des Hydrazins wie des Benzyls

o-Tolylhydrazin und o-Nitrobenzylchlorid. Die Komponenten reagieren im Gemisch mit wenig Alkohol bei Wasserbadtemperatur. Das Reaktionsprodukt, in bekannter Weise verarbeitet, lieferte kein sek. Hydrazin, sondern in einer Ausbeute von 65%. o-Nitro-benzal-o-tolyl-hydrazon. Aus Alkohol in roten Nadeln von Schmp. 174°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther.

0,0696 g Subst.: 10,1 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,65

Bei Verwendung von o-Nitrobenzylbromid an Stelle des Chlorids ging die Reaktion schon bei Zimmertemperatur vor sich, hatte jedoch das gleiche Ergebnis.

o-Tolylhydrazin und m-Nitro-benzylchlorid ergaben ebenfalls nur m-Nitrobenzal-o-tolyl-hydrazon. Orangerote Nadeln aus Alkohol. Schmp. 169°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther, schwer in Petroläther.

0,1064 g Subst.: 15,6 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,57

Die Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf o-Tolylhydrazin verläuft analog. Das p-Nitrobenzal-o-tolylhydrazon krystallisiert aus Alkohol in braunroten Nadeln aus. Schmp. 163°. Löslichkeit nur bei entstehenden Isomeren.

0,122 g Subst.: 17,8 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,59

Während also Methyl bei Orthostellung im Phenylhydrazin die Bildung von as. sek. Hydrazin verhindert, ist dies bei Meta- und Para-Stellung nicht mehr der Fall.

m-Tolylhydrazin und o-Nitrobenzylchlorid lieferten o-Nitrobenzyl-m-tolyl-hydrazin, in einer Ausbeute von 60%. Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Chloroform

und Alkohol, weniger leicht in Wasser; schwach gelbliche Nadeln, die bei 195—197° unter Zersetzung schmelzen. Die Base, die mit verdünnter Natriumacetatlösung aus dem Salz abgeschieden wurde, ist ein gelbrotes, unbeständiges Öl, das Fehlingsche Lösung in der Wärme reduziert. Die Oxydation von 1 g Base in Chloroform mit Quecksilberoxyd ergibt bei 0° 0,6 g o-Nitrobenzal-m-tolylhydrazon, das aus Alkohol in dunkelroten Prismen von Schmp. 125° anfiel.

0,1114 g Subst.: 16,1 ccm (19°, 744 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,54

Kondensationsprodukte mit Aldehyden

o-Nitrobenzal-(o-nitrobenzyl-m-tolylhydrazon). o-Nitro-benzyl-m-tolylhydrazin und o-Nitro-benzaldehyd reagieren in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von einigen Tropfen Eisessig sofort miteinander. Orangerote Nadeln. Schmp. 136°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Alkohol.

0,999 g Subst.: 12,6 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{21}H_{18}O_4N_4$ Ber. N 14,36 Gef. N 14,48

p-Nitrobenzal-(o-nitrobenzyl-m-tolylhydrazon). Aus Alkohol feine, goldgelbe Nadeln. Schmp. 174°.

m-Tolylhydrazin und m-Nitrobenzylchlorid. Das erhaltene as. m-Nitrobenzyl-m-tolylhydrazin ist ein gelbbraunes Öl; reduziert Fehlingsche Lösung beim Erhitzen. Die Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroform unter Eiskühlung führte nur zum m-Nitrobenzal-m-tolylhydrazon. Gelbe Drüsen aus Alkohol. Schmp. 124°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Alkohol.

0,1282 g Subst.: 18,9 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,59

Das salzsaure Salz des m-Nitrobenzyl-m-tolylhydrazins krystallisiert in gelben Nadeln, die unter Zersetzung bei 188 bis 190° schmelzen; leicht löslich in Chloroform und Alkohol, löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

0,1329 g Subst.: 16,7 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{14}H_{15}O_2N_3.HCl$ Ber. N 14,31 Gef. N 14,14

m-Tolylhydrazin und p-Nitrobenzylchlorid. Es resultierte p-Nitrobenzyl-m-tolylhydrazin in einer Ausbeute von

70%. Die Base ist gelbrot, ölig; bei der Oxydation entsteht wiederum kein Tetrazen sondern p-Nitrobenzal-m-tolylhydrazon in kirschroten Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 113°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Alkohol.

0,1027 g Subst.: 14,9 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,49

Das salzsaure p-Nitrobenzyl-m-tolylhydrazin krystallisiert in schmutziggelben Nadeln. Zersetzt sich bei 213—215°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

0,1241 g Subst.: 15,5 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{14}H_{15}N_3O_2.HCl$ Ber. N 14,31 Gef. N 14,32

as. o-Nitrobenzyl-p-tolylhydrazin aus p-Tolylhydrazin und o-Nitrobenzylchlorid. Gelbbraune, derbe Nadeln. Schmp. 96°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Ligroin.

0,1174 g Subst.: 16,9 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{14}H_{15}N_3O_2$ Ber. N 16,34 Gef. N 16,43

as. m-Nitrobenzyl-p-tolylhydrazin. Gelbes Öl. Das salzsaure Salz, farblose Nadeln, schmilzt bei 180—182° u. Zers.

0,1309 g Subst.: 16,6 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{14}H_{15}N_3O_2.HCl$ Ber. N 14,31 Gef. N 14,44

as. p-Nitrobenzyl-p-tolylhydrazin. Krystallisiert aus Alkohol oder Ligroin in goldgelben Nadeln. Schmp. 77°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme reduziert.

0,1086 g Subst.: 15,7 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{14}H_{15}N_3O_2$ Ber. N 16,34 Gef. N 16,47

Als Nebenprodukt entsteht p-Nitrobenzal-p-tolylhydrazon, daß auch bei der Oxydation des vorliegenden Hydrazins mit Quecksilberoxyd in Chloroform unter Eiskühlung gewonnen wird. Aus Alkohol krystallisiert das Hydrazon in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 160°.

0,1141 g Subst.: 16,6 ccm N (19°, 741 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O_2$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,58

as. o-Chlorbenzyl-o-tolylhydrazin. o-Tolylhydrazin und o-Chlorbenzylchlorid wurden in siedendem Xylol zur Einwirkung gebracht. Die Isolierung des erwarteten sek. Hydrazins gelang in bekannter Weise. Das salzsaure o-Chlorbenzyl-o-tolylhydrazin krystallisierte aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 199—201° u. Zers. schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. In Wasser wird das Salz hydrolytisch zerlegt.

0,1289 g Subst.: 11,4 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{14}H_{15}N_2Cl.HCl$ Ber. N 9,89 Gef. N 10,15

Die Base, die aus dem salzsauren Salz mit Natriumacetatlösung abgeschieden wird, ist ein gelbliches Öl. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme reduziert. Die Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroform ergab ölige Produkte.

as-o-Chlorbenzyl-m-tolylhydrazin. m-Tolylhydrazin und o-Chlorbenzylchlorid konnten nach Vermischen mit etwas Alkohol im Ölbad bei 120° zur Einwirkung gebracht werden. Salzsaures o-Chlorbenzyl-m-tolylhydrazin bildet farblose Nadeln, die bei 156—158° u. Zers. schmelzen; die Base ist ein gelbes Öl, das Fehlingsche Lösung beim Erwärmen reduziert. Ausbeute etwa 60%. Die Oxydation liefert nur ölige Produkte.

Die Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd erfolgt in alkoholischer Lösung sofort. Das entstandene p-Nitrobenzal-(o-chlorbenzyl-m-tolylhydrazon) krystallisiert aus Alkohol in braunroten Nadeln vom Schmp. 129°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser.

0,1095 Subst.: 10,7 ccm N (20°, 747 mm).

$C_{21}H_{18}O_2N_3Cl$ Ber. N 11,08 Gef. N 11,19

o-Chlorbenzyl-p-tolylhydrazin entsteht in wenigen Minuten beim Erwärmen von o-Tolylhydrazin mit o-Chlorbenzylchlorid mit wenig Alkohol auf dem Wasserbad. Das salzsaure sek. Hydrazin, im gewöhnlichen Trennungsgang isoliert, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln. Schmp. 183° u. Zers. Die Base ist ein gelbes Öl, reduziert beim Erhitzen Fehlingsche Lösung. Die Oxydationsprodukte sind ölig.

Die Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung verläuft glatt bei gewöhnlicher Temperatur. Das p-Nitrobenzal-(o-chlorbenzyl-p-tolylhydrazon)

krystallisiert in orangefarbenen Nadeln. Schmp. 168°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther.

0,1118 g Subst.: 10,9 ccm N (19°, 744 mm).

$C_{21}H_{18}O_2H_3Cl$ Ber. N 11,18 Gef. N 11,15

as. o-Nitrobenzyl-(o-chlorphenyl-hydrazin). o-Chlorphenylhydrazin und o-Nitrobenzylchlorid mit wenig Alkohol $^1/_2$ Stunde auf siedendem Wasserbad. Ausbeute 55% sek. Hydrazin; bei höherer Temperatur geht die Ausbeute zurück zugunsten des nebenbei entstehenden Nitrobenzal-chlorphenylhydrazons. Das salzsaure Salz des sek. Hydrazins krystallisiert aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Salzsäure in farblosen Nadeln, die sich bei 160° zersetzen. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, nicht in Äther und Benzol; Wasser zerlegt. Die freie Base, mit Natriumacetatlösung aus dem Salz in Freiheit gesetzt, krystallisiert aus Ligroin in orangefarbenen Prismen vom Schmp. 59°. Innerhalb einiger Tagen zersetzt sich die Verbindung; Fehlingsche Lösung wird bei schwachem Erwärmen reduziert.

0,1213 g Subst.: 16,2 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{13}H_{12}N_3O_2Cl$ Ber. N 15,14 Gef. N 15,29

Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd unter Eiskühlung in Chloroform entsteht zu 70% das oben erwähnte o-Nitrobenzal-(o-chlorphenyl-hydrazon). Aus Alkohol in orangefarbenen Nadeln. Schmp. 157°.

Die Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd wurde mit dem Hydrochlorid in Alkohol vorgenommen und vollzieht sich ganz glatt. Das Chlorphenyl-(o-nitrobenzyl-p-nitrobenzalhydrazon) krystallisiert aus Alkohol in dunkelroten Drüsen vom Schmp. 176°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform.

0,1182 g Subst.: 14,1 ccm (19°, 747 mm).

$C_{20}O_{15}O_4N_4Cl$ Ber. N 13,66 Gef. N 13,71

as. p-Nitrobenzyl-(o-chlorphenyl-hydrazin) aus o-Chlorphenylhydrazin und p-Nitrobenzylchlorid. Das salzsaure Salz bildet farblose Nadeln. Schmp. 198° u. Zers. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Die Base krystallisiert aus Alkohol und Ligroin in strohgelben spießigen Nadeln vom Schmp. 89°, die längere Zeit haltbar sind. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme reduziert.

0,1024 g Subst.: 13,5 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{13}H_{12}N_3O_2Cl$ Ber. N 15,14 Gef. N 15,24

Die Oxydation mit Quecksilberoxyd bei 0° in Chloroform ergibt kein Tetrazen, sondern nur Nitrobenzal-(o-chlorphenylhydrazon). Orangerote Nadeln. Schmp. 191°.

p-Nitrobenzal-(p-nitrobenzyl-o-chlorphenylhydrazon) aus dem HCl-Salz des p-Nitrobenzyl-o-chlorphenylhydrazin und p-Nitrobenzaldehyd. Krystallisiert aus Alkohol je nach der Konzentration der Lösung in derben, roten oder feinen, orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 186°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Petroläther.

0,1204 g Subst.: 14,4 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{20}H_{15}O_4N_4Cl$ Ber. N 13,66 Gef. N 13,74

as. o-Chlorbenzyl-(o-chlorphenyl-hydrazin) aus o-Chlorphenylhydrazin und o-Chlorbenzylchlorid, die in Mischung mit etwas Alkohol im Paraffinbad auf 125° erhitzt wurden, wobei die Reaktion lebhaft einsetzt. Das nach dem üblichen Verfahren isolierte salzsaure sek. Hydrazin krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 166°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Wie fast alle substituierten Benzylphenylhydrazinhydrochloride wird auch das vorliegende Salz durch Wasser zerlegt.

0,1316 g Subst.: 10,8 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{13}H_{12}N_2Cl_2.HCl$ Ber. N 9,22 Gef. N 9,31

Die Base, ein schwach gelbliches Öl, reduziert Fehlingsche Lösung erst nach einigem Kochen. Die Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chloroform bei 0° liefert nur o-Chlorbenzal-o-chlorphenylhydrazon, hellgelbe Nadeln. Schmp. 117°. Ausbeute 85%.

Benzal-(o-chlorbenzyl-o-chlorphenyl)-hydrazon aus dem sek. Hydrazin mit Benzaldehyd in glatter Reaktion. Aus Alkohol in farblosen Nadeln, Schmp. 82°; in Chloroform, Alkohol und Äther leicht löslich.

0,1282 g Subst.: 9,0 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{20}H_{16}N_2Cl_2$ Ber. N 7,89 Gef. N 7,94

o-Bromphenylhydrazin und o-Nitrobenzylchlorid. Die Komponenten wurden mit wenig Alkohol etwa $^1/_2$ Stunde

auf dem Wasserbad erhitzt. Es entstand zu 85% nur o-Nitrobenzal-o-Bromphenyl-hydrazon. Aus Alkohol in langen, gelben, feinen Nadeln. Schmp. 158°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und siedendem Alkohol, schwer löslich in Ligroin und Petroläther.

0,1306 g Subst.: 15,1 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{13}H_{10}O_2N_3Br$ Ber. N 13,13 Gef. N 13,24

p-Nitrobenzylchlorid und p-Nitrophenylhydrazin Der Versuch mußte in siedendem Xylol vorgenommen werden. Es entsteht p-Nitrobenzal-(p-nitrophenyl)-hydrazon[1]; rote Nadeln mit violettem Reflex. Schmp. 249°.

o-Chlorbenzylchlorid und p-Nitrophenylhydrazin lieferten ebenfalls nicht das entsprechende sek. Hydrazin, sondern o-Chlorbenzal-(p-Nitrophenyl)-hydrazon[2]. Braunrote Nadeln, Schmp. 241°. Auch hier mußte der Prozeß in siedendem Xylol eingeleitet werden.

[1]) Ber. **32**, 1813 (1899).
[2]) Chem. Zentralbl. **1921**, III, 1130.

Berichtigung

In der Arbeit von K. Lauer und R. Oda, dies. Journ. [2] 142, 269, Zeile 3 von unten muß die Formel lauten:

$$q = \text{tang } Q \,.\, 5000 \,.\, R/0{,}4343 \,.$$

Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung

(Eingegangen 5. Februar 1936)

Der Vorstand der Auerforschungsstiftung, deren Vorsitzender Prof. Dr. P. Debye ist, gibt folgende Preisaufgaben für das Jahr 1936 bekannt:

1. Entwicklung eines Gas-Straßengeleuchtes

Da diese Aufgabe nicht eigentlich chemischer, sondern beleuchtungstechnischer Natur ist, bitten wir Interessenten sich an das Sekretariat zu wenden. Redaktion des Journ. f. prakt. Chemie.

2. Wege zur analytischen Trennung der seltenen Erden

Man hat bisher die dreiwertigen seltenen Erden, mit Ausnahme des Cers, das man leicht als Ce^{IV} in einer Operation abtrennen kann, durch langwierige fraktionierte Krystallisationen isoliert. Zum qualitativen und quantitativen Nachweis der einzelnen Erden in einem natürlichen oder künstlichen Gemisch sind bisher nur physikalische Methoden, wie die Röntgenspektroskopie und die optische Emissions- und Absorptionsspektralanalyse brauchbar. Es fehlt also zur Zeit noch an chemischen oder physikalisch-chemischen Methoden, die es gestatten, aus einem Erdengemisch einzelne Glieder mit analytischer Genauigkeit abzutrennen und zu bestimmen.

Diese Aufgabe ist heute nicht mehr als unlösbar anzusehen, denn die Beobachtung, daß einige Erden, wie Europium, Samarium und Ytterbium auch zweiwertig auftreten und damit auch ganz andere chemische Eigenschaften haben können, als in der dreiwertigen Form, hat bereits chemische Trennungsmöglichkeiten eröffnet.

In den Bearbeitungen dieser Preisaufgabe soll an Hand von eigenen Versuchsdaten des Bearbeiters gezeigt werden, daß es möglich ist, mit Hilfe analytisch brauchbarer Methoden

aus einem Erdengemisch einzelne Glieder abzutrennen und zur Bestimmung zu bringen.

3. Beiträge zur möglichst einfachen Darstellung von reinem Ferro-, Nickel- und Cupro-Thor

Es hat sich in neuerer Zeit herausgestellt, daß das Thorium ein wertvoller Legierungszusatz, besonders zu Eisen und Nickel, vielleicht aber auch zu Kupfer ist, ebenso wie zu Aluminium.

Während nun aber das Thorium, wenn man von reinen Thoriumsalzen ausgeht, sich ohne jede Schwierigkeit leicht mit dem Aluminium legieren läßt, muß, um das Thorium den Schwermetallen zuzusetzen, vorläufig noch nicht nur reines Thoriumsalz, sondern reines, insbesondere oxydfreies metallisches Thorium vorliegen, das sehr schwer zu erlangen ist.

Deshalb ist bei all diesen Legierungen vorläufig noch außer dem Preis des Thoriums an sich die sehr erhebliche Kostenaufwendung für die Reindarstellung einzusetzen. Da nun bei den in Rede stehenden Thoriumlegierungen die Verwendbarkeit sich nach dem Quotienten der Qualitätssteigerung durch Thoriumzusatz zur Preissteigerung durch denselben richtet, wäre eine Senkung der präparativen Kosten sehr erwünscht.

Eine solche Senkung läßt sich analog wie bei ähnlichen Metallen, wie Vanadium, Zirkon, Chrom usw. dadurch erzielen, daß man nicht das freie Element, sondern geeignete Vorlegierungen erzeugt, wie z. B. statt des sehr teuren reinen Vanadiums das sehr viel billigere reine Ferro-Vanadium.

Für die Lösung der ersten Aufgabe ist ein Preis von RM. 3000.—, für die Lösungen der beiden anderen Aufgaben von je RM. 1000.— ausgesetzt.

Die Einreichung der Arbeiten soll bis zum 15. Juni 1936 erfolgen. Weitere Auskünfte erteilt das Sekretariat der Auerforschungsstiftung, Berlin O 17, Rotherstr. 16/19.

Register

für Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 143 und 144

Autorenregister

v. Auwers, K. u. R. Hügel, Über gechlorte Benzalacetophenone u. Hydrindone **143**, 157. — Über gechlorte Zimtaldoxime und Zimtsäurenitrile **143**, 179.

v. Auwers, K. u. Th. Breyhan, Weitere Beobachtungen über Alkylierung und Acylierung von Pyrazolen **143**, 259.

Baesler, E., s. G. Schiemann.

Beetz, P., s. H. John.

Benrath, A., P. Hartung u. M. Wilden, Über die Anwendung der Auftau-Schmelzmethode auf anorganische binäre Systeme **143**, 298.

Blanke, E., s. K. H. Slotta.

Breyhan, Th., s. K. v. Auwers.

Bruckner, V. u. A. Krámli, Über die Verwendung der Pseudonitrosite propenylhaltiger Phenoläther zur Synthese von α-arylierten β-Hydroxylamino- und β-Amino-propanolen. Neue Beiträge zur Kenntnis der Acylwanderungen. Isoeugenolderivate **143**, 287.

Busch, M. u. K. Küspert, Zur Kenntnis des Phenacylhydrazins **144**, 273.

Busch, M. u. K. Lang, Über den Einfluß der Kernsubstitution bei asymmetrischen Benzyl-aryl-hydrazinen **144**, 291.

Carlblom, A. J., Zur Frage der Entstehung des Linalools im ätherischen Corianderöl. Zusammensetzung und Struktur der Komponenten des ätherischen Öles des Blütenstadiums von Coriandrum sativum **144**, 225.

Damm, P., Über die Entstehung und Zusammensetzung des Steinkohlenteers **143**, 42.

Danoff, Ch. G., s. N. Fröschl.

Debye, P., Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung **144**, 313.

Decker, H. u. W. Petsch, Biacridyl und die sich von ihm ableitenden Radikale und Leuchtsalze, die Luzigenine **143**, 211.

Dierichs, H., s. W. Dilthey.

Dilthey, W. u. H. Dierichs, Arylierte Pyridine, IX **144**, 1.

Dilthey, W., I. ter Horst u. W. Schommer, Tieffarbige aromatische Fünfringketone **143**, 189.

Eistert, B., s. H. Krzikalla.

Feuerstein, K., Synthese von Dioxyzimtaldehyden **143**, 174.

Foerster, F. u. E. v. Sahr, Beiträge zur Kenntnis der Steinkohlengasentschwefelung **144**, 115.

Fröschl, N. u. Ch. G. Danoff, Über die katalytische Reduktion von Säurechloriden in der Dampfphase unter gewöhnlichem Druck **144**, 217.

Funke, K. u. E. Müller, Zur Kenntnis des Chrysens, I **144**, 242.

Funke, K., E. Müller u. L. Vadasz, Zur Kenntnis des Chrysens, II **144**, 265.

Grundmann, W. u. R. Hellmich, Über die potentiometrische Bestimmung der Unterphosphorsäure in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure **143**, 100.

Hartung, P., s. A. Benrath.
Hellmich, R., s. W. Grundmann.
Hiltner, W. u. L. Seidel, Die quantitative Analyse von Neusilber, Nickelin, Konstantan und ähnlichen Legierungen unter besonderer Berücksichtigung potentiometrischer Verfahren **143**, 94.
Hoehne, K., Über einige neue Triäthylen-diamin-kobalti-salze mit gemischtem Anion **143**, 90.
Horio, M., s. K. Lauer.
Horst, I. ter, s. W. Dilthey.
Hügel, R., s. K. v. Auwers.

Jakubowitsch, A. J. u. E. Worobjowa, Über einige Derivate des Phenanthrenchinons **143**, 281.
Jakubowitsch, A. J. u. J. Petrow Zur Darstellung von Dichlordiäthyl-blei **144**, 67.
John, H. u. P. Beetz, Zur Kenntnis des Carvacrols **143**, 253. — Zur Kenntnis des Carvacrols, Benzyläther acylierter Methylisopropylphenole **144**, 49. — Zur Kenntnis des Carvacrols. Acylmethyl-isopropyl-phenole **143**, 342.
John, H. u. E. Pietsch, Chinolinderivate. 2-Phenyl-2′-aminochinolin und 2-Phenyl-3′-aminochinolin **143**, 243. — Chinolinderivate. Synthese der 2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäuren **143**, 236.

Klebansky, A. L. u. W. G. Wassiljewa, Über die Struktur der synthetischen Kautschukarten: Polychloroprene **144**, 251.
Klemm, Li u. W. Klemm, Magnetochemische Untersuchungen. Das magnetische Verhalten einiger Schwermetallverbindungen des Phthalocyanins **143**, 82.
Klemm, W., s. Li Klemm.
Klemm, W., Molekularrefraktion, Molekularvolumen und Siedepunkt bei Molekülgittern **143**, 106.
Knapp, W., Bemerkung zur Arbeit „Die Konstitution der Phenylbenzoxanthenole und des β-Benzoxanthons von W. Dilthey, Ferd. Quint u. F. Dahm **143**, 210.
Kobel, M. u. C. Neuberg, Über Vorkommen von Saponinen im Tabak und über einen Begleitstoff **143**, 29.
Koenigs, E. u. M. v. Loesch, Über 4-Hydrazinochinaldine **143**, 59.
Köster, Hans, Über die Konstitution der Methyljonone **143**, 249.
Krámli, A., s. V. Bruckner.
Krzikalla, H. u. B. Eistert, Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen der Konstitution und der Substantivität baumwollaffiner Naphthole **143**, 50.
Kumetat, K., s. P. Pfeiffer.
Kuraš, M., s. G. Spacu.
Küspert, K., s. M. Busch.

Lang, K., s. M. Busch.
Lauer, K., Konstitution und Reaktionsfähigkeit. Die Nitrierung und Sulfurierung aromatischer Verbindungen **143**, 127.
Lauer, K. und M. Horio, Zur Kenntnis der Kondensation von Chinaldin-jodäthylat mit Formaldehyd **143**, 305.
Lauer, K. u. R. Oda, Konstitution und Reaktionsfähigkeit. XIII. Mitteilung: Über die Sulfurierung des Toluols und die dirigierende Wirkung der Methylgruppe **143**, 139. — XIV. Mitteilung: Die Reaktionskinetik der Sulfurierung mittels Oleum und die Eigenschaften verschieden konzentrierter rauchender Schwefelsäuren **144**, 32. — XV. Mitteilung: Reaktionskinetische Untersuchung der Nitrierung aromatischer Verbindungen in Schwefelsäure **144**, 176.
Ley, E., s. G. Schiemann.
Loesch, M. v., s. E. Koenigs.

Maurer, K. u. B. Schiedt, Neue Abkömmlinge des Dihydro-divanillins und Erfahrungen über die katalytische Reduktion von Nitrostyrolen **144**, 41.
Maurer, K., Schlußwort zu vorstehenden Bemerkungen (**144**, 214) **144**, 216.
Meißner, H., s. J. Meyer.
Meyer, J. u. H. Meißner, Zur Kenntnis der Titanalaune **143**, 70.
Müller, E., s. K. Funke.

Nerdel, F., s. O. Neunhoeffer.
Neuberg, C., s. M. Kobel.
Neunhoeffer, O. u. F. Nerdel, Über die Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Metallhydriden **144**, 63.

Oda, R., s. K. Lauer.

Packendorff, K., Eine praktische Rührvorrichtung für kleine Flüssigkeitsmengen **144**, 211.
Petrow, J., s. A. J. Jakubowitsch.
Petsch, W., s. H. Decker.
Pfeiffer, P. u. K. Schwenzer u. K. Kumetat, Isomerie bei halochromen Verbindungen **143**, 143.
Pfeiffer, P. u. P. Schneider, Chinoide Oxydationsprodukte in der Brasilinreihe **144**, 54.
Pietsch, E., s. H. John.

Rohde, G., Über die Einwirkung von Ammoniak auf das Fluoran des 1,3,5-Phenylmethylpyrazolons **143**, 325.

Sahr, E. v., s. F. Foerster.
Schales, O., Bemerkungen zu der Arbeit von K. Maurer u. Br. Schiedt: „Neue Abkömmlinge des Dihydro-divanillins und Erfahrungen über die katalytische Reduktion von Nitrostyrolen **144**, 214.
Schiedt, B., s. K. Maurer.
Schiemann, G., W. Winkelmüller, E. Baesler u. E. Ley, Über Fluorphenole. 20. Mitteilung über aromatische Fluorverbindungen **143**, 18.
Schirm, E., Über das Wesen der Substantivität **144**, 69.
Schneider, P., s. P. Pfeiffer.
Schommer, W., s. W. Dilthey.
Schwenzer, K., s. P. Pfeiffer.
Seidel, L., s. W. Hiltner.
Seyhan, M., s. G. Schiemann, **143**, 22.
Slebodziński, T., Über den Austausch eines Halogenatoms des aromatischen Kerns gegen die Nitrilgruppe unter dem Einfluß von Nickelcyanür **143**, 115.
Slotta, K. H. u. E. Blanke, Zur Methodik der Mikrohydrierung **143**, 3.
Spacu, G. u. M. Kuraš, Zur Kenntnis einiger Metallsalze des Mercaptobenzthiazols **144**, 106.
Stephan, K., Über Deutsches Balsamterpentinöl **143**, 123.

Trapp, H., Zur Bestimmung der Calciumphosphate **144**, 93. — Über die Löslichkeit der Oxalsäure und der Oxalate der alkalischen Erden in Mineralsäuren **144**, 193.

Vadasz, L., s. K. Funke.

Wassiljewa, W. G., siehe A. L. Klebansky.
Weiser, H., s. F. Wenzel.
Wenzel, F. u. H. Weiser, Studien am Erdöl von Hodonin. Über Beziehungen naphthenbasischer Erdöle zu Terpenstoffen, **144**, 145.
Wiehage, G., m-Fluorphenol **143**, 24.
Wilden, M., s. A. Benrath.
Winkelmüller, W., s. G. Schiemann.
Worobjowa, E., s. A. J. Jacubowitsch.

Sachregister

Abietinsäure (F. Wenzel u. H. Weiser) **144**, 154.

Aceanthrencyclon (W. Dilthey u. Mitarb.) **143**, 210.

3-Acetamino-5-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 255.

3-Acetamino-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 255.

2-Acetamino-6-acetyl-3-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.

2-Acetamino-6-acetyl-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.

3-Acetamino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 255.

Acetessig-aldehyd (Klebansky u. Wassiljewa) **144**, 252.

p-Aceto-carvacrol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.

p-Aceto-carvacryl-benzyl-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 52.

p-Aceto-carvacryl-(4-nitro-benzyl)-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 52.

Aceton (Klebansky u. Wassiljewa) **144**, 252.

p-Aceto-thymol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254; **144**, 49.

p-Aceto-thymyl-benzyl-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 49.

p-Aceto-thymyl-(4-nitro-benzyl)-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 50.

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-amino-propan-chlorhydrat (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 295.

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-β-(acetyl-amino)-propanol (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 295.

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylamino-propan-benzyliden-nitron (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 294.

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylamino-propan-m-nitrobenzyliden-nitron (V. Bruckner u. A. Krámli) 143, 294.

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β hydroxylamino-propan-chlorhydrat (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 293.

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylamino-propan-methylen-nitron (V. Bruckner u. A. Krámli) **145**, 294.

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-β-(N-acetyl-hydroxylamino-propanol (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 293.

α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-acetat (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 292.

2,3-Acetoxynaphthoyl-diazomethan (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 56.

6-Acetyl-3-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.

1-(2-)Acetylchrysen (K. Funke u. E. Müller) **144**, 245/246.

1-Acetyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 277.

5-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 256.

Acridan (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 218.

Acridan-acridyliumsalze (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 228.

Acridin (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 222.

Acridyl-acridan (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 217.

Acridyl-acridan-chlormethylat (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 217.

Acridyl-methylacridan-chlormethylat (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 217.
Acylierung von Pyrazolen (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 259.
Acyl-methyl-isopropyl-phenole (H. John u. P. Beetz) **143**, 342.
Adamantan (F. Wenzel u. H. Weiser) **144**, 151.
Alkylierung von Pyrazolen (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 259.
2-Amino-6-acetyl-3-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.
2-Amino-6-acetyl-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254, 258.
3-Amino-4-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 258.
3-Amino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 255.
p-Aminobenzoesäure (T. Slebodziński) **143**, 121.
4-(p-Aminobenzoyl)-biphenyl-perchlorat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 155.
4-Aminobiphenylyl-phenyl-keton-perchlorat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 154.
4-Amino-chinaldin (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 62.
2-Amino-9, 10-dimethoxy-phenanthren-chlorhydrat (A. J. Jacubowitsch u. E. Worobjowa) **143**, 286.
Amino-diphenyl-tetrahydro-triazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 275.
4-Amino-6-methoxy-chinaldin (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 64.
1-Amino-2-oxo-5-phenyl-tetrahydro-1,3,4-triazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 274.
3-Amino-phthalsäure-hydrazid (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 212.
Aminotriazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 282.
Ammoniak (Einwirkung auf das Fluoran des 1,3,5-Phenylmethylpyrazolons (G. Rohde) **143**, 325.
Aromatenbestimmung (F. Wenzel u. H. Weiser) **144**, 157.
Aromatische Fluorverbindungen (G. Schiemann) **143**, 18.
p-Äthoxy-benzal-acetophenon (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 165.
6-Äthoxy-4-chinaldyl-azid (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 65.
6-Äthoxy-diamino-chinaldin (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 68.
1-(4-Äthoxy-phenyl)-2,4,6-triphenylpyridinium-perchlorat (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 15.
β-Äthoxy-zimtsäure-nitril (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 188.
Äthylbenzol (Fröschl u. Danoff) **144**, 223.
2-Äthylchinolin-jodäthylat (K. Lauer u. M. Horio) **143**, 324.
1-(2-)Äthylchrysen (K. Funke u. E. Müller) **144**, 244, 249.
1-Äthyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 276.
1-Äthyl-3-phenyl-pyrazol-5-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 279.
Auftau-Schmelzmethode (Anwendung auf anorganische binäre Systeme) (A. Benrath u. Mitarb.) **143**, 298.
Austausch eines Halogenatoms des aromatischen Kerns gegen die Nitrilgruppe unter dem Einfluß von Nickelcyanür (T. Slebodziński) **143**, 115.

Balsamterpentinöl (Deutsches) (K. Stephan) **143**, 123.
Bariumuronat (M. Kobel und C. Neuberg) **143**, 30.
Baumwoll-affine Naphthole (Zusammenhänge zwischen der Konstitution und der Substantivität) (H. Krzikalla und B. Eistert) **143**, 50.
Benzal-acetophenone (gechlorte) u. Hydrindone (K. v. Auwers und R. Hügel) **143**, 157.
Benzal-acetophenon-dichlorid (K. v. Auwers und R. Hügel) **143**, 166.
Benzalamino-dimethyl-diphenyl-triazin (M. Busch und K. Küspert) **144**, 289.

1-Benzalamino-2,5-diphenyl-tetrahydrotriazin-3-carbonamid (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 275.
1-Benzalamino-3,5-diphenyl-tetrahydrotriazin (M. Busch und K. Küspert) **144**, 285.
1-Benzalamino-2,5-diphenyl-tetrahydrotriazin-3-carbonsäureamid (M. Busch und K. Küspert) **144**, 284.
Benzalamino-methyl-diphenyl-tetrahydrotriazin (M. Busch und K. Küspert) **144**, 289.
Benzalamino-methyl-triphenyl-triazin (M. Busch und K. Küspert) **144**, 289.
Benzalamino-2-oxo-diphenyltriazin (M. Busch und K. Küspert) **144**, 290.
1-Benzalamino-triazin (M. Busch und K. Küspert) **144**, 283.
1-Benzalamino-2,3,5-triphenyl-tetrahydrotriazin (M. Busch und K. Küspert) **144**, 284.
Benzal-(benzyl-o-chlorphenyl-hydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 301.
Benzal-(benzyl-m-tolyl)-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 299.
Benzal-(benzyl-o-tolyl-hydrazon) (M. Busch und K. Lang) **144**, 299.
Benzal-(benzyl-p-tolyl-hydrazon) (M. Busch und K. Lang) **144**, 300.
Benzal-(o-chlorbenzyl-o-chlorphenyl-hydrazon) (M. Busch und K. Lang) **144**, 311.
Benzal-(m-nitrobenzyl-phenylhydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 304.
Benzal-(o-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 302.
Benzal-(p-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 303.
Benzal-phenacylhydrazin (M. Busch und K. Küspert) **144**, 279.
Benzal-phenacylhydrazon-phenylhydrazon (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 279.
Benzal-o-tolyl-hydrazon (M. Busch und K. Lang) **144**, 299.
Benzo-cumaranon-2 (H. Krzikalla und B. Eistert) **143**, 57.
Benzo-cumaranan-3 (H. Krzikalla und B. Eistert) **143**, 55.
Benzoesäure (T. Slebodziński) **143**, 117/118.
m-Benzoldisulfosäure (K. Lauer) **143**, 137.
Benzoylchlorid (Reduktion von) (Fröschl und Danoff) **144**, 222.
2-Benzoylchrysen (K. Funke und E. Müller) **144**, 245, 248.
2-Benzoyl-chrysen-7,8-chinon (K. Funke u. E. Müller) **144**, 244.
2-Benzoyl-chrysen-7,8-chinon (K. Funke u. E. Müller) **144**, 248.
2-Benzoylchrysenmonocarbonsäure (K. Funke, E. Müller und L. Vadasz) **144**, 266, 269.
2-Benzoylchrysen-nitril (K. Funke, E. Müller und L. Vadasz) **144**, 269.
5-Benzoyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 345.
p-Benzoyl-thymyl (H. John u. P. Beetz) **144**, 52.
p-Benzoyl-thymyl-(4-nitro-benzyl)-äther (H. John und P. Beetz) **144**, 52.
Benzyläther acylierter Methyl-isopropyl-phenole (H. John u. P. Beetz) **144**, 49.
Benzyl-o-chlorphenylhydrazin (M. Busch u. K. Lang) **144**, 300.
2-Benzylchrysen (K. Funke u. E. Müller) **144**, 244, 249.
m-Benzyl-N-methylacridan (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 227.
Benzyl-o-tolylhydrazin (M. Busch u. K. Lang) **144**, 299.
Benzyl-m-tolyl-hydrazin-hydrochlorid (M. Busch u. K. Lang) **144**, 299.
Benzyl-p-tolyl-hydrazin (M. Busch u. K. Lang) **144**, 300.
Bernsteinsäurechloranhydrid (Klebansky und Wassiljewa) **144**, 255.
Bernsteinsäurechlorid (Reduktion des) (Fröschl und Danoff) **144**, 222.
Bernsteinsäuredialdehyd (Klebansky und Wassiljewa) **144**, 255.
Bernsteinsäurehalbaldehyd (Klebansky und Wassiljewa) **144**, 255.
Biacridan (H. Decker und W. Petsch) **143**, 217.

Biacriden (H. Decker und W. Petsch) **143**, 215, 234.
Biacridyl (H. Decker und W. Petsch) **143**, 215, 233.
Biacridyl und die sich von ihm ableitenden Radikale und Leuchtsalze, die Luzigenine (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 211.
Biacridyl-brommethylat (H. Dekker und W. Petsch) **143**, 250.
Bicoeramidine (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 220.
Bicoeroxen (H. Decker und W. Petsch) **143**, 220.
p-Bromanilin (T. Slebodziński) **143**, 121.
Brom-2-äthylchrysen (K. Funke u. E. Müller) **144**, 250.
Brombenzol (T. Slebodziński) **143**, 118.
Brom-2-benzoylchrysen (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 269.
α-Bromnaphthalin (T. Slebodziński) **143**, 121.
4-Brom-2-nitroanisol (G. Schiemann) **143**, 25.
o-Bromtoluol (T. Slebodziński) **144**, 119.
n-Buttersäurechlorid (Reduktion des) (Fröschl u. Danoff) **144**, 220.
Butyraldehyd (Fröschl u. Danoff) **144**, 221.
γ-Butyrolacton (Fröschl und Danoff) **144**, 222.
p-Butyro-thymyl-benzyl-äther. (H. John u. P. Beetz) **144**, 51.
p-Butyro-thymyl-(4-nitro-benzyl)-äther (H. John und P. Beetz) **144**, 51.
5-n-Butyryl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John und P. Beetz) **143**, 345.

Calciumphosphate (Zur Bestimmung der) (H. Trapp) **144**, 93.
n-Capronsäure (A. J. Carlblom) **144**, 240.
Capronsäure (A. J. Carlblom 144, 233.
Caprylsäure (A. J. Carlblom) **144**, 233.
1-Carbäthoxy-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureäthylester (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 277.
1-Carbmethoxy-3-methyl-4-chlor-5-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 274.
1-Carbmethoxy-3-phenyl-4-chlor-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 273, 274.
1-Carbmethoxy-3(5)-phenyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 271.
1-Carbmethoxy-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 273.
1-Carbmethoxy-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 273.
1-Carbmethoxy-3(5)-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 267.
Carbonsäurechloride (Umsetzung mit Metallhydriden) (O. Neunhoeffer u. F. Nerdel) **144**, 63.
Caren (K. Stephan) **143**, 123.
Carotin (Hydrierung von) (K. H. Slotta u. E. Blanke) **143**, 14.
Carvacrol (Zur Kenntnis des) (H. John u. P. Beetz) **143**, 253, 342; **144**, 49.
Chinaldin (K. Lauer u. M. Horio) **143**, 321.
Chinaldin-jodäthylat (K. Lauer u. M. Horio) **143**, 323.
Chinaldin-jodäthylat (Kondensation mit Formaldehyd) (K. Lauer u. M. Horio) **143**, 305.
4-Chinaldyl-azid (K. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 62.
4-Chinaldyl-azid (E. Koenigs u. M. v. Loesch (**143**, 62.
Chinolinderivate (H. John u. E. Pietsch) **143**, 236, 243.
Chinoide Oxydationsprodukte in der Brasilinreihe (P. Pfeiffer u. P. Schneider) **144**, 54.
α-Chlor-benzal-acetophenon (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 162.
o-Chlorbenzal-(p-nitrophenyl)-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 312.
o-Chlorbenzoesäure (T. Slebodziński) **143**, 115.
Chlorbenzol (T. Slebodziński) **143**, 117.
o-Chlorbenzyl-(o-chlorphenyl-hydrazin) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 311.

o-Chlorbenzyl-phenylhydrazin (M. Busch u. K. Lang) **144**, 305.
o-Chlorbenzyl-o-tolylhydrazin (M. Busch u. K. Lang) **144**, 309.
α-Chlor-cis-zimtaldehyd (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 182.
β-Chlor-cis-zimtaldehyd (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 184.
Chlorogensäure (M. Kobel u. C. Neuberg) **143**, 31.
Chloroprenkautschuk (Klebansky u. Wassiljewa) **144**, 253.
2(4)-Chlor-phenantrenchinon (A. J. Jakubowitsch u. E. Worobjowa) **143**, 283.
2(4)-Chlor-phenanthren-hydrochinon (A. J. Jakubowitsch u. E. Worobjowa) **143**, 283.
2-Chlor-3-phenyl-5,7-dimethyl-hydrindon (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 171.
2-Chlor-3-phenyl-hydrindon (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 166.
Chlorphenyl-(o-nitrobenzyl-p-nitrobenzal-hydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 310.
4-Chlor-5(3)-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 269.
4-Chlor-5(3)-phenyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 280.
o-Chlortoluol (T. Slebodziński) **143**, 118.
α-Chlor-trans-zimtsäurenitril (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 133.
Chrysen (Zur Kenntnis des) (K. Funke u. E. Müller) **144**, 242, 265.
Chrysen-1-(-2-)carbonsäure (K. Funke u. E. Müller) **144**, 242.
Chrysen-2-carbonsäure (K. Funke u. E. Müller) **144**, 246.
Chrysen-2-carbonsäure-äthylester (K. Funke u. E. Müller) **144**, 247.
Chrysen-2-carbonsäure-chlorid (K. Funke u. E. Müller) **144**, 247.
Chrysen-dicarbonsäure (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 270.
Chrysendicarbonsäure-diamid (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 272.
Chrysendicarbonsäure-dianilid (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz **144**, 272.
Chrysen-dicarbonsäure-diäthylester (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 271.
Chrysen-dicarbonsäure-dichlorid (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 271.
Chrysendinitril (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 266, 270.
Chrysenmonocarbonsäure (K. Funke u. E. Müller) **144**, 242.
Coprostenon (Hydrierung von) (K. H. Slotta u. E. Blanke) **143**, 15.
Corianderöl (Zur Frage der Entstehung des Linalools im ätherischen) (A. J. Carlblom) **144**, 225.
Coriandrum sativum (Zusammensetzung und Struktur der Komponenten des ätherischen Öles des Blütenstadiums von) (A. J. Carlblom) **144**, 225.
Cupro-Thor **144**, 314.
ω-Cyanacetophenon (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 188.
2-Cyclohexyl-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 237, 240.
2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John u. E. Pietsch) **143**, 239.
2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäuren (Synthese der) (H. John u. E. Pietsch) **143**, 236, 238.
2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John u. E. Pietsch) **143**, 239.
2-Cyclohexyl-6,8-dimethyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Pietsch) **143**, 238, 241.
2-Cyclohexyl-6-jod-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Pietsch) **143**, 238, 240.
2-Cyclohexyl-4-methyl-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 238, 241.
2-Cyclohexyl-Py-tetrahydro-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 237.

Decen-(2,3)-al-(1) (A. J. Carlblom) **144**, 234.
Decylaldehyd (A. J. Carlblom) **144**, 226, 233.
n-Decylaldehyd (A. J. Carlblom) **144**, 234.
Decylenaldehyd (A. J. Carlblom) **144**, 226.

n-Decylsäure (A. J. Carlblom) **144**, 231, 233.
Dekahydro-2-phenyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Pietsch) **143**, 236.
Diamino-chinaldin (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 65.
Dibenzoylchrysen (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 265, 267, 268, 272.
Dibromchrysen (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 270.
p,p'-Dibromdiphenyl (T. Slebodziński) **143**, 121.
p-Dichlorbenzol (T. Slebodziński) **143**, 120.
Dichlor-diäthyl-blei (Zur Darstellung von) (A. J. Jakubowitsch u. J. Petrow) **144**, 67.
Di-(o-Chlorphenyl-benzyl)-tetrazen (M. Busch u. K. Lang) **144**, 300.
ms,ms-Dicyan-N,N-dimethyl-biacridan (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 227.
2,3'-Difluor-4'-methoxy-diphenyläther (G. Schiemann) **143**, 26.
2,3'-Difluor-4'-oxy-diphenyläther (G. Schiemann) **143**, 24.
Dihydro-divanillin (Neue Abkömmlinge d.) (K. Maurer u. B. Schiedt) **144**, 41 — (O. Schales) **144**, 214.
Dihydromyrcen (A. J. Carlblom) **144**, 228.
Dihydrophencyclon (W. Dilthey u. Mitarb.) **143**, 202.
α,β-Diketo-dihydro-isoeugenol-glyoxim-peroxyd (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 297.
Dimethon (Klebansky u. Wassiljewa) **144**, 258.
3,4-(2,3)-Dimethoxyzimtaldehyd (K. Feuerstein) **143**, 175.
p-Dimethylaminobenzal-aceton-fluoroborat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 147.
p-Dimethylaminobenzal-acetophenon-fluoroborat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 148.
p-Dimethylaminobenzal-acetophenon-fluorosilikat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 150, 151.
p-Dimethylaminobenzal-p-chloracetophenon-fluoroborat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 149.
p-Dimethylaminobenzophenon-perchlorat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 151.
p-Dimethylaminobenzyl-acetophenon-perchlorat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 153.
2,4-Dimethyl-6-benzoyl-benzoesäure (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 172.
p-Dimethylamino-p'-methoxy-benzophenon-perchlorat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 152.
Dimethyl-biacridan (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 217.
Dimethyl-biacriden (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 216, 226, 227.
Dimethyl-biacridylium (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 211.
Dimethyl-biacridylium-dibromid (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 224.
1,3-(1,5)-Dimethyl-5-(3)-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 275.
1,3-(1,5)-Dimethyl-5-(3)-carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 275.
2',4'-Dimethyl-α-chlorbenzal-acetophenon (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 169.
Dimethyl-diacridyliumsalze (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 216.
1,5-(1,3)-Dimethyl-3(5)-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 272.
1,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 276.
3,6-Dinitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 255.
2,5-Dinitro-6-acetyl-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.
Di-o-nitrobenzyl-diphenyl-tetrazen (M. Busch u. K. Lang) **144**, 302.
Dioxyzimtaldehyde (Synthese von) (K. Feuerstein) **143**, 174.
Diphensäure (T. Slebodziński) **143**, 115.
p,p'-Diphensäure (T. Slebodziński) **143**, 121.
2,5-Diphenyl-3,4-(2'-amino-o,o'-biphenylen)-cyclopentadienon (W. Dilthey und Mitarb.) **143**, 206.

2, 5-Diphenyl-3, 4-(2′-amino-o, o′-biphenylen)-cyclopentenolon (W. Dilthey und Mitarb.) **143**, 206.
Diphenyl-1, 2-acechrysen (K. Funke, E. Müller und L. Vadasz) **144**, 267.
2, 5-Diphenyl-3, 4-(o, o′-biphenylen)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **143**, 200.
2, 5-Diphenyl-3, 4-(o, o′-biphenylen)-cyclopentenolon (W. Dilthey u. Mitarb.) **143**, 199.
Diphenyldihydrotriazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 276.
3, 5-Diphenyl-dihydrotriazin (M. Busch u. K. Küspert) **143**, 287.
3, 3-Diphenyl-hydrindon (K. v. Auwers und R. Hügel) **143**, 168.
Diphenyl-hydrindon-p-nitrophenylhydrazon (K. v. Auwers und R. Hügel) **143**, 169.
3, 5-Diphenyl-isoxazol (K. v. Auwers und R. Hügel) **143**, 165.
2, 5-Diphenyl-3, 4-(2′-methoxy-o, o′-biphenylen)-cyclopentadienon (W. Dilthey und Mitarb.) **143**, 207.
2, 5-Diphenyl-3, 4-(α, α-napthylen)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **143**, 208, 209.
2, 5-Diphenyl-3, 4-(2′-4′)-Nitro-o, o′-biphenylen)-cyclopentenolon (W. Dilthey und Mitarb.) **143**, 204.
2, 3-Diphenyl-3-oxodihydropyrazin (M. Busch und K. Küspert) **144**, 277.
3, 5-Diphenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 163.
Diphenyltetrahydrotriazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 286.
3, 5-Diphenyl-tetrahydrotriazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 288.
Disproportionierungshypothese (F. Wenzel u. H. Weiser) **144**, 174.

Eisenbisulfit (F. Foerster u. E. v. Sahr) **144**, 139.
Eisen-Phthalocyanin (Li Klemm u. W. Klemm) **143**, 89.
Erden, seltene (Trennung) **144**, 313.
Erdöl von Hodonin (Studien am) (F. Wenzel u. H. Weiser) **144**, 145, 172.

Ferro-Thor **144**, 314.
Fichtelit (F. Wenzel u. H. Weiser) **144**, 153.
2-Fluor-4-bromanisol (G. Schiemann) **143**, 25.
2-Fluor-4′-methoxy-diphenyläther (G. Schiemann) **143**, 26.
4-Fluor-1-naphthol (G. Schiemann) **143**, 22.
2-Fluor-4′-oxy-diphenyläther (G. Schiemann) **143**, 24.
Fluoroborate (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 146.
Fluorosilikate (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 150.
Fluorphenole (G. Schiemann) **143**, 18, 23.
Fünfringketone (tieffarbige aromatische). (W. Dilthey u. Mitarb.) **143**, 189.

Glycerin-α, α′-di-(p-aceto-thymyl)-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 53.
Glycerin-α, α′-di-(o-nitro-p-aceto-thymyl)-äther (H. Joho u. P. Beetz) **144**, 53.

Homo-Naphthol AS (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 52.
4-Hydrazino-6-äthoxy-chinaldin (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 64.
4-Hydrazino-chinaldine (E. Koenigs) **143**, 59, 61.
4-Hydrazino-6-methoxy-chinaldin (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 63.

Isobutylessigsäure (A. J. Carlblom) **144**, 240.
Isoeugenolderivate (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 287.
Isomerie bei halochromen Verbindungen (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 143.
Isopenten (Klebansky u. Wassiljewa) **144**, 253.
Isophthalsäure (T. Slebodziński) **143**, 120.
Isovaleraldehyd (Fröschl u. Danoff) **144**, 222.
Isovalerylchlorid (Reduktion des) (Fröschl u. Danoff) **144**, 221.
Isoeugenol-acetat (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 291.
Isoeugenol-acetat-pseudo-nitrosit (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 292.

m-Jodbenzoesäure (T. Slebodziński) **143**, 120.
Jodbenzol (T. Slebodziński) **143**, 118.
o-Jodtoluol (J. Slebodziński) **143**, 119.

Katalytische Reduktion von Nitrostyrolen (O. Schales) **144**, 214.
Katalytische Reduktion von Säurechloriden in der Dampfphase unter gewöhnlichem Druck (Fröschl u. Danoff) **144**, 217.
Kautschukarten (Struktur der synthetischen) (Klebansky u. Wassiljewa) **144**, 251.
Kernsubstitution (Einfluß bei asymmetrischen Benzyl-aryl-hydrazinen (M. Busch u. K. Lang) **144**, 291.
α-Keto-β-nitro-dihydro-isoeugenolacetat-oxim (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 296.
Kobalt-Phthalocyanin (Li Klemm u. W. Klemm) **143**, 89.
Konstantan (quant. Analyse) (W. Hiltner u. L. Seidel) **143**, 94.
Konstitution der Phenylbenzoxanthenole und des β-Benzoxanthons (W. Knapp) **143**, 210.
Konstitution und Reaktionsfähigkeit (K. Lauer) **143**, 127, 139; (K. Lauer u. R. Oda) **144**, 32, 176.
Kupfer-Phthalocyanin (Li Klemm u. W. Klemm) **143**, 89.
Kupferwasserstoff (O. Neunhoeffer u. F. Nerdel) **144**, 65.

Lävulinaldehyd (Klebansky u. Wassiljewa) **144**, 251.
Lävulinsäure (Klebansky u. Wassiljewa) **144**, 251.
Luzigenin-dinitrat (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 223.
Luzigenine (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 211.
Luzigeninnitrat (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 225.

Magnesium-Phthalocyanin (Li Klemm u. W. Klemm) **143**, 89.
Magnetisches Verhalten einiger Schwermetallverbindungen des Phthalocyanins (Li Klemm u. W. Klemm) **143**, 82.
Magnetochemische Untersuchungen (Li Klemm u. W. Klemm) **143**, 82.
Malondialdehyd (Klebansky u. Wassiljewa) **144**, 252.
Mangan-Phthalocyanin (Li Klemm u. W. Klemm) **143**, 89.
Mercaptobenzthiazol (Zur Kenntnis einiger Metallsalze des) (G. Spacu u. M. Kuraš) **144**, 106.
2-Methoxy-5-brom-phenyl-diazoniumborfluorid (G. Schiemann) **143**, 25.
6-Methoxy-4-chinaldyl-azid (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 63.
6-Methoxy-diamino-chinaldin (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 67.
2-Methoxy-1-methyl-benzol (Fröschl u. Danoff) **144**, 224.
2-Methoxy-3-naphthoesäure-anilid (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 58.
2,3-Methoxy-naphthoesäure-N-methyl-anilid (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 58,
1(2-Methoxy-phenyl)2,4,6-triphenyl-pyridiniumperchlorat (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 15.
1(4-Methoxy-phenyl)2,4,6-triphenyl-pyridiniumperchlorat (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 16.
N-Methyl-acridan (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 218.
Methylacridan-acridiniumchlormethylat (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 229.
Methylacridan-N-methylacridiniumsalz (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 223.
Methyl-acridanol (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 222.
Methylacridon (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 215.
N-Methylacridon (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 222, 225.
3-Methylalhepten (Fröschl u. Danoff) **144**, 221.
o-Methyläthersalicylsäurechlorid (Reduktion des) (Fröschl u. Danoff) **144**, 224.
1-Methyl-4-chlor-3(5)-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhahn) **143**, 269.
3(5)-Methyl-5(3)-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhahn) **143**, 266.

3, 4 - Methylendioxy - ω - nitrostyrol. (O. Schales) **144**, 214.
Methyl - glyoxal (Klebansky u. Wassiljewa) **144**, 252.
α-(β-)iso-Methyljonon (H. Köster) **143**, 251.
α - (β-)n - Methyljonon (H. Köster) **143**, 251.
Methyljonone (Über die Konstitution der) (H. Köster) **143**, 249.
Methyl - β - naphthylketon (Hydrierung von) (K. H. Slotta u. E. Blanke) **143**, 14.
Methyl-(8)-nonen-(2)-al-(1) (A. J. Carlblom) **144**, 226.
1 - Methyl - 3 - phenyl - 4 - chlor - pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 271.
3 (5) - Methyl - 5 (3) - phenyl - pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 271.
1 - Methyl - 3 - phenyl - pyrazol - 5 - carbonsäure - methylester (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 277.
1 (2-Methyl-phenyl) 2, 4, 6-triphenyl-pyridiniumperchlorat (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 15.
1 (4-Methyl-phenyl) 2, 4, 6-triphenyl-pyridiniumperchlorat (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 14.
iso-Methylpseudojonon (H. Köster) **143**, 251.
n-Methylpseudojonon (H. Köster) **143**, 251.
1 - Methyl - pyrazol - 5 - carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 275.
Methyl-terephthalsäure (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 170.
Mikrohydrierung (Zur Methodik der) K. H. Slotta u. E. Blanke) **143**, 3.
Molekülgitter (Molekularrefraktion, Molekularvolumen und Siedepunkt bei) (W. Klemm) **143**, 106.
Monomethyl-biacridan (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 217.
Monomethyl-biacriden (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 216, 232.
Monomethyl-biacridyliumsalze (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 216.
Monobenzoylchrysen (K. Funke u. E. Müller) **144**, 243.
Myrcen (A. J. Carlblom) **144**, 228.

Naphthenaromaten (F. Wenzel u. H. Weiser) **144**, 174.
Naphthenbasische Erdöle (Beziehungen zu Terpenstoffen) (F. Wenzel u. H. Weiser) **144**, 145, 158.
Naphth-benzanthron (K. Funke u. E. Müller) **144**, 244.
α-Naphthoesäure (T. Slebodziński) **143**, 121.
Neusilber (quantitative Analyse) (W. Hiltner u. L. Seidel) **143**, 94.
Nickelin (quant. Analyse) (W. Hiltner u. L. Seidel) **143**, 94.
Nickel-Phthalocyanin (Li Klemm u. W. Klemm) **143**, 89.
Nickel-Thor **144**, 314.
Nitrierung aromatischer Verbindungen in Schwefelsäure (Reaktionskinetische Untersuchung der) (K. Lauer u. R. Oda) **144**, 176.
Nitrierung (Wirkung von Bisulfaten auf den Ablauf der) (K. Lauer u. R. Oda) **144**, 182.
Nitrierung (Zur Theorie der) (K. Lauer u. R. Oda) **144**, 184.
Nitrierung und Sulfurierung aromatischer Verbindungen (K. Lauer) **143**, 127.
5-Nitro-2-acetamino-6-acetyl-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.
2-Nitro-6-acetyl-3-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.
3-Nitro-5-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.
2-Nitro-6-acetyl-3-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.
3-Nitro-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.
2-Nitro-6-acetyl-3-benzyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. E. Beetz) **143**, 254.
4′-Nitro-5-acetyl-2-oxy-6-methyl-3-isopropyl-azobenzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 257.
2-Nitro-6-acetyl-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.
4′-Nitro-5-acetyl-2-oxy-3-methyl-6-isopropyl-azobenzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 258.
3-Nitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.

2-Nitro-6-acetyl-3-isoamyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.
o-Nitrobenzal-o-bromphenyl-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 312.
p-Nitrobenzal-(o-chlorbenzyl-p-tolylhydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 309.
p-Nitrobenzal-(p-nitrobenzyl-o-chlorphenylhydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 311.
o-Nitrobenzol-(o-nitrobenzyl-phenylhydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 302.
o-Nitrobenzal-(p-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 304.
m-Nitrobenzal-(o-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 302.
p-Nitrobenzal-(p-nitrobenzyl-phenyl-hydrazin) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 304.
o-Nitrobenzol-(o-nitrobenzyl-m-tolylhydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 307.
o-Nitrobenzal-(m-nitrobenzyl-phenylhydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 305.
p-Nitrobenzal-(p-nitrophenyl)-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 312.
p-Nitrobenzal-phenyl-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 303.
o-Nitrobenzal-o-tolyl-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 306.
o-Nitrobenzal-m-tolyl-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 307.
p-Nitrobenzal-o-tolyl-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 306.
p-Nitrobenzal-m-tolylhydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 308.
p-Nitrobenzal-p-tolyl-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 308.
p-Nitrobenzoesäure (T. Slebodziński) **143**, 121.
m-Nitrobenzolsulfosäure (K. Lauer) **143**, 137.
p-Nitrobrombenzol (T. Slebodziński) **143**, 121.
o-(p-)Nitrobenzyl-(o-chlorphenyl-hydrazin) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 310.
o-(p-)Nitrobenzyl-phenyl-hydrazin (M. Busch u. K. Lang) **144**, 301, (302).
o-(m-,p-)Nitrobenzyl-m-tolyl-hydrazin (M. Busch u. K. Lang) **144**, 306.
o-(m-,p-)Nitrobenzyl-p-tolylhydrazin (M. Busch u. K. Lang) **144**, 308.
2-Nitro-9,10-dimethoxy-phenanthren (A. J. Jakubowitsch u. E. Worobjowa) **143**, 285.
β-Nitro-isoeugenol (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 292.
4-(4'-Nitrophenoxy)-benzaldehyd (Hydrierung von) (K. H. Slotta u. E. Blanke) **143**, 15.
1-Nitroso-diphenyl-tetrahydrotriazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 276.
Nitrostyrole (Die katalytische Reduktion von) (K. Mauer u. B. Schiedt) **144**, 41.
Nopinen (K. Stephan) **143**, 123.
Nopinsäure (K. Stephan) **143**, 125.

Octylsäure (A. J. Carlblom) **144**, 233.
n-Octylsäure (A. J. Carlblom) **144**, 231.
Oxalsäure (A. J. Carlblom) **144**, 233.
Oxalsäure u. Oxalate der alkalischen Erden (Löslichkeit in Mineralsäuren) (H. Trapp) **144**, 193.
3-Oxy-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.
2-Oxy-6-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 254.
2-Oxy-3-chloraceto-naphthalin (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 56.
2-Oxy-4-methoxybenzoesäure (P. Pfeiffer u. P. Schneider) **144**, 59.
2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 255.
α-(p-Oxy-m-methoxy-phenyl)-β-amino-propanol-chlorhydrat (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 296.
2,3-Oxy-naphthoesäureanilid (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 50.
2,3-Oxynaphtoesäure-chlorid (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 51.
2,3-Oxynaphthoyl-diazomethan (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 55.
2-Oxynaphthyl-3-acet-anilid (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 51.

2-Oxynaphthyl-3-essigsäure (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 57.
2-Oxynaphthyl-3-essigsäure-anilid (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 50, 56.
Oxo-phenyl-tetrahydrotriazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 283.
1(4-Oxy-phenyl) 2, 4, 6-triphenylpyridiniumhydroperoxyd (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 19.
1(4-Oxy-phenyl) 2, 4, 6-triphenylpyridiniumperchlorat (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 17.

Phenacylhydrazin (Zur Kenntnis des) (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 273.
Phenacylhydrazin-phenylhydrazon (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 280.
Phenacylhydrazin-semicarbazon (M. Busch u. K. Küspert) **143**, 281.
Phenanthrenchinon (Über einige Derivate des) (A. J. Jakubowitsch u. E. Worobjowa) **143**, 281.
2-Phenyl-2′-(3′-)acethylamino-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 245, (247).
2-Phenyl-2′-(-3′-)amino-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 243, 245.
2-Phenyl-2′-(-3′-)amino-chinolin-4-carbonsäure (H. John und E. Pietsch) **143**, 244.
2-Phenyl-2′-(-3′-)amino-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John u. E. Pietsch) **143**, 245.
2-Phenyl-2′-(-3′-)amino-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John u. E. Pietsch) **143**, 244.
2-Phenyl-2′-amino-chinolin-4-carbonsäure-n-propylester (H. John u. E. Pietsch) **143**, 245.
Phenyl-anthranilsäure (T. Slebodziński) **143**, 115.
Phenyl-äthoxy-chlor-benzoyl-äthan (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 165.
Phenyläthylalkohol (Fröschl u. Danoff) **144**, 224.
2-Phenyl-3′-benzylidenamino-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 248.
2-Phenyl-chinolyl-2′-harnstoff (H. John u. E. Pietsch) **143**, 246.
2-Phenyl-2′-(-3′-)diacetylamino-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 246, (247).
Phenylessigsäurechlorid (Reduktion des) (Fröschl u. Danoff) **144**, 223.
Phenylglyoxalimid (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 278.
2-Phenylindianon-(1) (P. Pfeiffer u. P. Schneider) **144**, 61,
3-Phenyl-indon-hydrazon (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 168.
3-Phenyl-indon-p-nitrophenylhydrazon (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 168.
Phenylmethylpyrazolonfluoran (G. Rohde) **143**, 325.
3(5)-Phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 266.
3(5)-Phenyl-pyrazol-5(3)-carbonsäure (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 277, 279.
2-Phenyl-Py-tetrahydro-chinolin-4-carbonsäure (H. John und E. Pietsch) **143**, 237.
2-Phenyl-tetrahydro-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Pietsch) **143**, 236.
Phthalocyanin (Li Klemm und W. Klemm) **143**, 82.
Pinacyanol (K. Lauer u. M. Horio) **143**, 323.
α-Pinen (K. Stephan) **143**, 123.
α-Polychloropren (Klebansky und Wassiljewa) **144**, 255.
Polychloroprenozonid (Klebansky u. Wassiljewa) **144**, 255.
Preisausschreiben der Auerforschungsstiftung **144**, 313.
p-Propio-carvacryl-(4-nitro-benzyl)-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 53.
5-Propionyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John und P. Beetz) **143**, 344.
p-Propio-thymyl-benzyl-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 50.
p-Propio-thymyl-(4-nitro-benzyl)-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 50.
Pseudo-nitrosite propenylhaltiger Phenoläther (Verwendung zur Synthese von α-arylierten β-Hydroxylamino- und β-Aminopropanolen) (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 287.
Pyrazol-3(5)-carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 274.
Pyridine (arylierte) (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 1.

Quantitative Analyse von Neusilber, Nickelin, Konstantan und ähnlichen Legierungen unter besonderer Berücksichtigung potentiometrischer Verfahren (W. Hiltner u. L. Seidel) **143**, 94.

Reaktionskinetik der Sulfurierung mittels Oleum und die Eigenschaften verschiedener konzentr. rauchender Schwefelsäuren (K. Lauer u. R. Oda) **144**, 32.
Reten (F. Wenzel u. H. Weiser) **144**, 153.
Rührvorrichtung, eine praktische — für kleine Flüssigkeitsmengen (K. Packendorff) **144**, 211.
Rutin (M. Kobel u. C. Neuberg) **143**, 30.

Saponine (Über Vorkommen im Tabak und über einen Begleitstoff) (M. Kobel u. C. Neuberg) **143**, 29.
Saxoniametall (W. Hiltner u. L. Seidel) **143**, 99.
Scheererit (F. Wenzel u. H. Weiser) **144**, 153.
Schwelung ausgebrauchter Gasreinigungsmasse (F. Foerster u. E. v. Sahr) **144**, 115.
Silbersubphosphat (W. Grundmann u. R. Hellmich) **143**, 100.
Steinkohlengasentschwefelung (Beiträge zur Kenntnis der) (F. Foerster u. E. v. Sahr) **144**, 115.
Steinkohlenteer (Über die Entstehung und Zusammensetzung des) (P. Damm) **143**, 42.
Squalen (F. Wenzel u. H. Weiser) **144**, 155.
Substantivität (Über das Wesen der) (E. Schirm) **144**, 69.
Succindialdehyd (Klebansky u. Wassiljewa) **144**, 255.
m-Sulfo-benzoesäure (K. Lauer) **143**, 138.
Sulfurierung des Toluols in die dirigierende Wirkung der Methylgruppe (K. Lauer) **143**, 139.

Tabacilin (M. Kobel u. C. Neuberg) **143**, 30.
Tabacinin (M. Kobel u. C. Neuberg) **143**, 30.
Tabaksaponin (M. Kobel u. C. Neuberg) **143**, 32.
Terephthalsäure (T. Slebodziński) **143**, 120.
p-Tetramethyldiamidobenzophenondiperchlorat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 152.
p-Tetramethyldiamido-benzophenon-monoperchlorat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 153.
1,2,4,6-Tetraphenylpyridiniumperchlorat (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 13.
Titanalaune (Zur Kenntnis der) (I. Meyer u. H. Meißner) **143**, 70.
Toluylsäure (T. Slebodziński) **143**, 118, 119.
Triäthylendiamin-kobaltinitrit-dichlorid (H. Hoehne) **143**, 92.
Triäthylen-diamin-kobalti-salze mit gemischtem Anion (K. Hoehne) **143**, 90.
2,3,5-Triphenyl-dihydrotriazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 285.
1,3,5-Triphenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 164.
Triterpenreihe (F. Wenzel u. H. Weiser) **144**, 173.

Undecylensäure (A. J. Carlblom) **144**, 232.
Unterphosphorsäure (potentiometrische Bestimmung in Gegenwart von Phosphorsäure und phosphoriger Säure (W. Grundmann u. R. Hellmich) **143**, 100.
Unterphosphorsäure (quantitative Bestimmung) (W. Grundmann u. R. Hellmich) **143**, 100.
Uronsäure (M. Kobel u. C. Neuberg) **143**, 29.

5-i-Valeryl-2-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 345.
p-i-Valero-thymyl-(4-nitro-benzyl)-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 51.
p-i-Valero-thymyl-benzyl-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 51.

m-Xylylsäure (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 170.

Zimtaldoxime (gechlorte) K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 179.
Zimtsäurenitrile (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 179.
Zink-Phthalocyanin (Li Klemm u. W. Klemm) **143**, 89.

Formelregister

C_4-Gruppe

C_4H_8O Butyraldehyd (Fröschl u. Danoff) **144**, 221.

$C_4H_6O_2$ γ-Butyrolacton (Fröschl u. Danoff) **144**, 222.

C_5-Gruppe

$C_5H_{10}O$ Isovaleraldehyd (Fröschl u. Danoff) **144**, 222.

— 5 III —

$C_5H_6O_2N_2$ Pyrazol-3(5)-carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 274.

C_6-Gruppe

$C_6H_8O_2N_2$ 1-Methyl-pyrazol-5-carbonsäure-methylester (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 275.

C_7-Gruppe

C_7H_6OFBr 2-Fluor-4-brom-anisol (G. Schiemann) **143**, 26.

$C_7H_4NS_2Tl$ Thalliumsalz des Mercaptobenzthiazols (G. Spacu u. M. Kuraš) **144**, 111.

$C_7H_6ON_2Br.BF_4$ 2-Methoxy-5-brom-phenyl-diazoniumborfluorid (G. Schiemann) **143**, 25.

— 7 V —

$C_7H_5ONS_2Pb$ Basisches Bleisalz des Mercaptobenzthiazols (G. Spacu u. M. Kuraš) **144**, 110.

C_8-Gruppe

C_8H_{10} Äthylbenzol (Fröschl u. Danoff) **144**, 223.

— 8 II —

$C_8H_8O_4$ 2-Oxy-4-methoxybenzoesäure (P. Pfeiffer u. P. Schneider) **144**, 59.

$C_8H_{10}O$ 2-Methoxy-1-methyl-benzol (Fröschl u. Danoff) **144**, 224. — Phenyläthylalkohol (Fröschl u. Danoff) **144**, 224.

$C_8H_{14}O$ 3-Methylalhepten (Fröschl u. Danoff) **144**, 221.

$C_8H_{16}O_2$ n-Octylsäure (A. J. Carlblom) **244**, 231.

— 8 III —

$C_8H_{12}O_2N_2$ 1,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 276.

C_9-Gruppe

C_9H_7OCl β-Chlor-cis-zimtaldehyd (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 185.

$C_9H_7N_2Cl$ 4-Chlor-5(3)-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 269.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_{16}$ Myrcen (A. J. Carlblom) **244**, 228.

— 10 II —

$C_{10}H_8N_4 . 2H_2O$ 4-Chinaldyl-azid (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 62.

$C_{10}H_{11}N_3$ Diamino-chinaldin (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 66. — 4-Hydrazino-chinaldin (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 61.

$C_{10}H_{14}O$ 2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 256.

$C_{10}H_{20}O_2$ n-Decylsäure (A. J. Carlblom) **144**, 232.

— 10 III —

$C_{10}H_7OF$ 4-Fluor-1-naphthol (G. Schiemann) **143**, 23.

$C_{10}H_9N_2Cl$ 1-Methyl-4-chlor-3(5)-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 269.

$C_{10}H_{10}O_4N_2$ α,β-Diketo-dihydro-isoeugenol-glyoxim-peroxyd (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 297.

$C_{10}H_{11}O_4N$ β-Nitro-isoeugenol (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 293.

— 10 IV —

$C_{10}H_7O_2N_2Cl$ 4-Chlor-5(3)-phenyl-pyrazol-3(5)-carbonsäure (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 280.

$C_{10}H_{16}O_3NCl$ α-(p-Oxy-m-methoxy-phenyl)-β-amino-propanol-chlorhydrat (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 296.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_{12}O_3$ 3,4-(2,3)-Dimethoxyzimtaldehyd (K. Feuerstein) **143**, 175.

— 11 III —

$C_{11}H_{10}ON_4 . H_2O$ 6-Methoxy-4-chinaldyl-azid (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 64.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ 1-Carbmethoxy-3(5)-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 267.

$C_{11}H_{12}ON_2$ 4-Amino-6-methoxy-chinaldin (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 64.

$C_{11}H_{13}ON_3$ 4-Hydrazino-6-methoxy-chinaldin (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 63. — 6-Methoxy-diamino-chinaldin (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 67.

— 11 IV —

$C_{11}H_9O_2N_2Cl$ 1-Carbmethoxy-3(5)-phenyl-4-chlor-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 271.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_8O_2$ Benzo-cumaranon-3 (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 56.

$C_{12}H_8O_2$ Benzo-cumaranon-2 (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 58.

$C_{12}H_{10}O_3 + H_2O$ 2-Oxynaphthyl-3-essigsäure (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 57.

$C_{12}H_{16}O_2$ 5-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 257.

— 12 III —

$C_{12}H_8O_2N_2$ 2,3-Oxynaphthoyl-diazomethan (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 55.

$C_{12}H_8O_2F_2$ 2,3′-Difluor-4′-oxy-diphenyläther (G. Schiemann) **143**, 24.

$C_{12}H_9O_2Cl$ 2-Oxy-3-chloraceto-naphthalin (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 56.

$C_{12}H_9O_2F$ 2-Fluor-4′-oxy-diphenyläther (G. Schiemann) **143**, 24.

$C_{12}H_{12}ON_4$ 6-Äthoxy-4-chinaldyl-azid (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 65.

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ 1-Carbmethoxy-3-phenyl-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 273.

$C_{12}H_{14}O_3N_2$ 1-Carbmethoxy-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 273.

$C_{12}H_{14}O_6N_2$ α-Keto-β-nitro-dihydro-isoeugenol-acetat-oxim (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 296.

$C_{12}H_{15}ON.HBF_4$ p-Dimethylaminobenzol-aceton-fluoroborat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 147.

$C_{12}H_{15}ON_3.H_2O$ 4-Hydrazino-6-äthoxy-chinaldin (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 65.

$C_{12}H_{15}ON_3$ 6-Äthoxy-diamino-chinaldin (E. Koenigs u. M. v. Loesch) **143**, 69.

$C_{12}H_{17}O_2N$ 2-Amino-6-acetyl-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 258. — 3-Amino-4-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 258.

— 12 IV —

$C_{12}H_{11}O_2N_2Cl$ 1-Carbmethoxy-3-methyl-4-chlor-5-phenyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 274. — 1-Carbmethoxy-3-phenyl-4-chlor-5-methyl-pyrazol (K. v. Auwers u. Th. Breyhan) **143**, 273.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_{18}O_2$ 5-Propionyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 344.

— 13 III —

$C_{13}H_{10}O_2F_2$ 2,3′-Difluor-4′-methoxy-diphenyläther (G. Schiemann) **143**, 27.

$C_{13}H_{11}O_2F$ 2-Fluor-4′-methoxy-diphenyläther (G. Schiemann) **143**, 26.

$C_{13}H_{13}N_2Cl$ Benzyl-o-chlorphenylhydrazin (M. Busch u. K. Lang) **144**, 300.

$C_{13}H_{14}N_2Cl_2$ o-Chlorbenzyl-phenylhydrazin (M. Busch u. K. Lang) **144**, 305.

— 13 IV —

$C_{13}H_{10}O_2N_2Br$ o-Nitrobenzal-o-bromphenyl-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 312.

$C_{13}H_{12}O_2N_2Cl$ o-Nitrobenzyl-(o-chlorphenyl-hydrazin) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 310.

$C_{13}H_{12}N_3O_2Cl$ p-Nitrobenzyl-(o-chlorphenyl-hydrazin) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 311.

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_{16}N_2.HCl$ Benzyl-m-tolyl-hydrazin-hydrochlorid (M. Busch u. K. Lang) **144**, 299.

$C_{14}H_{20}O_2$ 5-n-Butyryl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 345.

— 14 III —

$C_{14}H_7O_2Cl$ 2(4)-Chlor-phenanthrenchinon (A. J. Jakubowitsch u. E. Worobjowa) **143**, 283.

$C_{14}H_9O_2Cl$ 2(4)-Chlor-phenanthren-hydrochinon (A. J. Jakubowitsch u. E. Worobjowa) **143**, 284.

$C_{14}H_{10}O_3N_2$ 2, 3-Acetoxynaphthoyl-diazomethan (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 56.

$C_{14}H_{13}O_2N_3$ o-Nitro-benzal-o-tolyl-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 306. — o-Nitrobenzal-m-tolyl-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 307. — p-Nitrobenzal-o-tolyl-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 306. — p-Nitrobenzal-m-tolylhydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 308. — p-Nitrobenzal-p-tolyl-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 308.

$C_{14}H_{13}O_4N$ 2-Nitro-9,10-dimethoxy-phenanthren (A. J. Jakubowitsch u. E. Worobjowa) **143**, 285.

$C_{14}H_{15}O_2N_3$ o-(m-,p-)Nitrobenzyl-p-tolylhydrazin (M. Busch u. K. Lang) **144**, 308.

$C_{14}H_{17}O_4N$ α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-β-nitro-propanol-acetat (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 292.

$C_{14}H_{19}O_6N$ α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-β-(N-acetyl-hydroxylamino)-propanol (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 293.

— 14 IV —

$C_{14}H_8N_2S_4Cd$ Cadmiumsalz des Mercaptobenzthiazols (G. Spacu u. M. Kuraš) **144**, 110.

$C_{14}H_8N_2S_4Cu$ Kupfersalz des Mercaptobenzthiazols (G. Spacu u. M. Kuraš) **144**, 108.

$C_{14}H_8N_2S_4Hg$ Quecksilbersalz des Mercaptobenzthiazols (G. Spacu u. M. Kuraš) **144**, 111.

$C_{14}H_8N_2S_4Ni$ Nickelsalz des Mercaptobenzthiazols (G. Spacu u. M. Kuraš) **144**, 111.

$C_{14}H_8N_2S_4Pb$ Bleisalz des Mercaptobenzthiazols (G. Spacu u. M. Kuraš) **144**, 109.

$C_{14}H_{14}N_4S_4Cd + H_2O$ Cadmium-Ammoniakat des Mercaptobenzthiazols (G. Spacu u. M. Kuraš) **144**, 110.

$C_{14}H_{20}O_5NCl$ α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-amino-propan-chlorhydrat (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 296.

$C_{14}H_{20}O_6NCl$ α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylamino-propan-chlorhydrat (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 294.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}H_{12}N_2$ 3,5-Diphenyl-pyrazol (K. v. Auwers) **143**, 163. — 2-Phenyl-2′-amino-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 245. — 2-Phenyl-3′-amino-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 247. — 3-Phenyl-indon-hydrazon (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 168.

$C_{15}H_{13}N_3$ 3,5-Diphenyl-dihydrotriazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 287.

$C_{15}H_{15}N_3$ 3,5-Diphenyl-tetrahydrotriazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 288.

$C_{15}H_{22}O_2$ 5-i-Valeryl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 345.

— 15 III —

$C_{15}H_{11}OCl$ 2-Chlor-3-phenyl-hydrindon (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 167.

$C_{15}H_{14}ON_2$ Benzal-phenacylhydrazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 279.

$C_{15}H_{14}ON_4$ Diphenyltetrahydrotriazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 287.

$C_{15}H_{15}ON.HClO_4$ p-Dimethylaminobenzophenon-perchlorat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 152.

$C_{15}H_{10}O_6N$ α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylamino-propan-methylen-nitron (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 294.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{14}O_3$ 2,4-Dimethyl-6-benzoyl-benzoesäure (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 173.

— 16 III —

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ 2-Phenyl-2′-amino-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Pietsch) **143**, 244. — 2-Phenyl-3′-amino-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Pietsch) **143**, 246.

$C_{16}H_{13}ON_3$ 2-Phenyl-chinolyl-2′-harnstoff (H. John u. E. Pietsch) **143**, 246.

$C_{16}H_{17}O_2N$ 2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäure (H. John u. E. Pietsch) **143**, 238.

$C_{16}H_{17}O_2N.HClO_4$ p-Dimethylamino-p′-methoxy-benzophenon-perchlorat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 152.

— 16 IV —

$C_{16}H_{16}O_2NCl$ 2-Amino-9,10-dimethoxy-phenanthren-chlorhydrat (A. J. Jakubowitsch u. E. Worobjowa) **143**, 286.

C_{17}-Gruppe

$C_{17}H_{18}O_2$ 5-Benzoyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 346.

— 17 III —

$C_{17}H_{14}ON_2$ 2-Phenyl-2′-acetylamino-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 245.

$C_{17}H_{14}ON_2$ 2-Phenyl-3′-acetylamino-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 247.

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ 2-Phenyl-2′-amino-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John u. E. Pietsch) **143**, 244.

$C_{17}H_{14}O_2N_2$ 2-Phenyl-3′-amino-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John u. E. Pietsch) **143**, 247.

$C_{17}H_{15}OCl$ 2-Chlor-3-phenyl-5,7-dimethyl-hydrindon (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 171.

$C_{17}H_{17}ON.HBF_4$ p-Dimethylaminobenzal-acetophenon-fluoroborat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 148.

$C_{17}H_{17}ON.H_2SiF_6$, $3H_2O$ p-Dimethylaminobenzal-acetophenon-fluorosilikat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 150.

$C_{17}H_{19}ON.HClO_4$ p-Dimethylaminobenzyl-acetophenon-perchlorat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 154.

$C_{17}H_{20}ON_2.HClO_4$ p-Tetramethyldiamido-benzophenon-monoperchlorat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 153.

$C_{17}H_{20}ON_2.2\,HClO_4$ p-Tetramethyldiamidobenzophenon-diperchlorat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 153.

— 17 IV —

$C_{17}H_{16}ONCl.HBF_4$ p-Dimethylaminobenzal-chloracetophenon-fluoroborat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 149.

$C_{17}H_{16}ONCl.H_2SiF_6$, $4\,H_2O$ p-Dimethylaminobenzal-p-chloracetophenon-fluorosilikat (P. Pfeiffer u. Mitarb.) **143**, 151.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{15}O_2N$ 2-Methoxy-3-naphthoesäure-anilid (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 58. — 2-Oxynaphthyl-3-essigsäure-anilid (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 57.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ 2-Phenyl-2′-amino-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John u. E. Pietsch) **143**, 245. — 2-Phenyl-3′-amino-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John u. E. Pietsch) **143**, 247.

$C_{18}H_{19}O_4N_3$ 4′-Nitro-5-acetyl-2-oxy-3-methyl-6-isopropyl-azobenzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 258. — 4′-Nitro-5-acetyl-2-oxy-6-methyl-3-isoproyyl-azobenzol (H. John u. P. Beetz) **143**, 257.

$C_{18}H_{22}N_2Br_2$ Dimethyl-biacridylium-dibromid (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 224.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{12}O_2$ Chrysen-2-carbonsäure (K. Funk u. E. Müller) **144**, 246.

$C_{19}H_{22}O_2$ p-Aceto-carvacryl-benzyl-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 52. — p-Aceto-thymyl-benzyl-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 49.

— 19 III —

$C_{19}H_{11}OCl$ Chrysen-2-carbonsäure-chlorid (K. Funke u. E. Müller) **144**, 247.

$C_{19}H_{16}O_2N_2$ 2-Phenyl-2′-diacetylamino-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 246. — 2-Phenyl-3′-diacetylamino-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 248.

$C_{19}H_{17}O_2N$ 2,3-Methoxy-naphthoesäure-N-methyl-anilid (H. Krzikalla u. B. Eistert) **143**, 58.

$C_{10}H_{18}O_2N_2$ 2-Phenyl-2′-amino-chinolin-4-carbonsäure-n-propylester (H. John u. E. Pietsch) **143**, 245.

$C_{19}H_{21}O_4N$ p-Aceto-carvacryl-(4-nitro-benzyl)-äther (H. John u. B. Beetz) **144**, 53. — p-Aceto-thymyl-(4-nitro-benzyl)-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 50.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{16}$ 1-(2-)Äthylchrysen (K. Funke u. E. Müller) **144**, 249.

— 20 II —

$C_{20}H_{10}N_2$ Chrysendinitril (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) 144, 270.

$C_{20}H_{12}O_4$ Chrysen-dicarbonsäure (E. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 270.

$C_{20}H_{14}O$ 1-(2-)Acetylchrysen (K. Funke u. E. Müller) **144**, 246.

$C_{20}H_{15}Br$ Brom-2-äthylchrysen (K. Funke u. E. Müller) **144**, 250.

$C_{20}H_{24}O_2$ p-Propio-thymyl-benzyl-äther (H. John u. P. Beetz) 144, 50.

$C_{20}H_{30}O_2$ Abietinsäure (F. Wenzel u. H. Weiser) **144**, 154.

— 20 III —

$C_{20}H_{10}O_2Cl_2$ Chrysen-dicarbonsäure-dichlorid (K. Funke, E. Müller, L. Vadasz) **144**, 271.

$C_{20}H_{12}O_2N_2$ Chrysendicarbonsäure-diamid (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 272.

$C_{20}H_{16}O_4N_4$ o-Nitrobenzal-(m-nitrobenzyl-phenylhydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 305. — o-Nitrobenzal-(p-nitrobenzyl-phenylhydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 304.

$C_{20}H_{16}N_2Cl_2$ Benzal-(o-chlorbenzyl-o-chlorphenyl-hydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 311.

$C_{20}H_{16}N_4O_4$ m-Nitrobenzal-(o-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 302.

$C_{20}H_{17}O_2N_3$ Benzal-(o-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 302. — Benzal-(m-nitrobenzyl-phenylhydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 305. — Benzal-(p-nitrobenzyl-phenyl-hydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 303.

$C_{20}H_{17}N_2Cl$ Benzal-(benzyl-o-chlorphenyl-hydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 301.

$C_{20}H_{23}O_4N$ p-Propio-carvacryl-(4-nitro-benzyl)-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 53. — p-Propio-thymyl-(4-nitro-benzyl)-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 50.

— 20 IV —

$C_{20}H_{15}O_4N_4Cl$ Chlorphenyl-(o-nitrobenzyl-p-nitrobenzal-hydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 310. — p-Nitrobenzal-(p-nitrobenzyl-o-chlorphenylhydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 311.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{16}O$ 3,3-Diphenyl-hydrindon (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 169.

$C_{21}H_{16}O_2$ Chrysen-2-carbonsäure-äthylester (K. Funke u. E. Müller) **144**, 248.

$C_{21}H_{20}N_2$ Benzal-(benzyl-o-tolyl-hydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 299. — Benzal-(benzyl-m-tolyl)-hydrazon (M. Busch u. K. Lang) **144**, 299. — Benzal-(benzyl-p-tolyl-hydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 300.

$C_{21}H_{26}O_2$ p-Butyro-thymyl-benzyl-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 51.

— 21 III —

$C_{21}H_{15}O_2N_3$ 3-Phenyl-indon-p-nitrophenylhydrazon (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 168.

$C_{21}H_{18}O_4N_4$ o-Nitrobenzal-(o-nitrobenzyl-m-tolylhydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 307.

$C_{21}H_{20}O_7N_4$ 2-Cyclohexyl-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 240.

$C_{21}H_{22}O_8N_2$ α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylamino-propan-m-nitrobenzyliden-nitron (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 294.

$C_{21}H_{23}O_6N$ α-(p-Acetoxy-m-methoxy-phenyl)-α-acetoxy-β-hydroxylamino-propan-benzyliden-nitron (V. Bruckner u. A. Krámli) **143**, 294.

$C_{21}H_{25}O_4N$ p-Butyro-thymyl-(4-nitro-benzyl-äther) (H. John u. P. Beetz) **144**, 51.

— 21 IV —

$C_{21}H_{12}N_3S_6Au$ Goldsalz des Mercapto-benzthiazols (G. Spacu u. M. Kuraš) **144**, 112.

$C_{21}H_{12}N_3S_6Bi$ Wismutsalz des Mercaptobenzthiazols (G. Spacu u. M. Kuraš) **144**, 109.

$C_{21}H_{18}O_2N_3Cl$ p-Nitrobenzal-(o-chlorbenzyl-p-tolylhydrazon) (M. Busch u. K. Lang) **144**, 310.

— 21 V —

$C_{21}H_{13}ON_3S_6Co$ Basisches Kobaltsalz des Mercaptobenzthiazols (M. Spacu u. M. Kuraš) **144**, 112.

$C_{21}H_{13}ON_3S_6Zn_2$ Basisches Zinksalz des Mercaptobenzthiazols (G. Spacu u. M. Kuraš) **144**, 113.

C_{22}-Gruppe

$C_{22}H_{16}N_2$ 2-Phenyl-3′-benzylidenamino-chinolin (H. John u. E. Pietsch) **143**, 248.

$C_{30}H_{18}ON_4$ Benzalamino-2-oxodiphenyltriazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 290.

$C_{22}H_{20}N_4$ 1-Benzalamino-3,5-diphenyl-tetrahydrotriazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 286.

— 22 III —

$C_{22}H_{19}N_2Br$ Biacridyl-brommethylat (H. Decker u. W. Petsch) 143, 230.

$C_{22}H_{27}O_4N$ p-i-Valero-thymyl-(4-nitro-benzyl)-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 52.

$C_{22}H_{28}O_2$ p-i-Valero-thymyl-benzyl-äther (H. John u. P. Beetz) 144, 51.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{22}N_4$ Benzalamino-methyl-diphenyl-tetrahydrotriazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 289.

— 23 III —

$C_{23}H_{21}ON_5$ 1-Benzalamino-2, 5-diphenyl-tetrahydrotriazin-3-carbonsäure-amid (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 284.

$C_{23}H_{22}O_9N_4$ 2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäure-methylester (H. John u. E. Pietsch) **143**, 239.

C_{24}-Gruppe

$C_{24}H_{20}O_4$ Chrysen-dicarbonsäure-diäthylester (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 271.

$C_{24}H_{24}N_4$ Benzalamino-dimethyl-diphenyl-triazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 289.

— 24 III —

$C_{24}H_{23}O_4N$ p-Benzoyl-thymyl-(4-nitro-benzyl)-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 52.

$C_{24}H_{24}O_9N_4$ 2-Cyclohexyl-chinolin-4-carbonsäure-äthylester (H. John u. E. Pietsch) **143**, 240.

$C_{24}H_{28}O_{12}N_4$ Isoeugenol-acetat-pseudo-nitrosit (V. Bruckner und A. Krámli) **143**, 292.

C_{25}-Gruppe

$C_{25}H_{18}$ 2-Benzyl-chrysen (K. Funke u. E. Müller) **144**, 249.

— 25 II —

$C_{25}H_{14}O_3$ 2-Benzoyl-chrysen-7,8-chinon (K. Funke u. E. Müller) **144**, 249.

$C_{25}H_{16}O$ 2-Benzoylchrysen **144**, 245.

— 25 III —

$C_{25}H_{15}OBr$ Brom-2-benzoylchrysen (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 269.

C_{26}-Gruppe

$C_{26}H_{16}O_3$ 2-Benzoylchrysen-monocarbonsäure (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 270.

$C_{26}H_{16}N_2$ Biacridyl (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 233.

$C_{26}H_{18}N_2$ Biacriden (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 234.

— 26 III —

$C_{26}H_{15}ON$ 2-Benzoylchrysen-nitril (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 269.

$C_{26}H_{22}N_4Cl_2$ Di-(o-Chlorphenyl-benzyl)-tetrazen (M. Busch u. K. Lang) **144**, 300.

C_{27}-Gruppe

$C_{27}H_{16}O$ 2,5-Diphenyl-3,4-(α,α-nahthylen)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **143**, 208.

$C_{27}H_{36}O_5$ Glycerin-α,α'-di-(p-aceto-thymyl)-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 53.

— 27 III —

$C_{27}H_{21}O_2N_3$ Diphenyl-hydrindon-p-nitrophenylhydrazon (K. v. Auwers u. R. Hügel) **143**, 169.

$C_{27}H_{34}O_9N_2$ Glycerin-α,α'-di-(o-nitro-p-aceto-thymyl)-äther (H. John u. P. Beetz) **144**, 53.

C_{28}-Gruppe

$C_{28}H_{22}N_2$ Di-methyl-biacriden (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 227.

$C_{28}H_{24}N_4$ 1-Benzalamino-2,3,5-triphenyl-tetrahydrotriazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 284.

C_{29}-Gruppe

$C_{29}H_{18}O$ 2,5-Diphenyl-3,4-(o-,o'-biphenylen)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **143**, 201.

$C_{29}H_{20}O$ Dihydrophencyclon (W. Dilthey u. Mitarb.) **143**, 203.

$C_{29}H_{26}N_4$ Benzalamino-methyl-triphenyl-triazin (M. Busch u. K. Küspert) **144**, 289.

— 29 III —

$C_{29}H_{19}ON$ 2,5-Diphenyl-3,4-(2'-amino-o,o'-biphenylen)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **143**, 206.

$C_{29}H_{19}O_4N$ 2,5-Diphenyl-3,4(2',(4'-)Nitro-o,o'-biphenylen)-cyclopentenolon (W. Dilthey u. Mitarb.) **143**, 205.

$C_{29}H_{21}O_2N$ 2,5-Diphenyl-3,4-(2'-amino-o,o'-biphenylen)-cyclopentenolon (W. Dilthey u. Mitarb.) **143**, 206.

— 29 IV —

$C_{29}H_{22}O_4NCl$ 1,2,4,6-Tetraphenylpyridiniumperchlorat (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 14.

$C_{29}H_{22}O_5NCl$ 1(4-Oxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat (W. Dilthey u. E. Dierichs) **144**, 17.

C_{30}-Gruppe

$C_{30}H_{50}$ Squalen (F. Wenzel u. H. Weiser) **144**, 155.

— 30 II —

$C_{30}H_{20}O_2$ 2,5-Diphenyl-3,4-(2'-methoxy-o,o'-biphenylen)-cyclopentadienon (W. Dilthey u. Mitarb.) **143**, 208.

$C_{30}H_{22}N_4$ ms,ms-Dicyan-N,N-dimethyl-biacridan (H. Decker u. W. Petsch) **143**, 227.

— 30 IV —

$C_{30}H_{24}O_4NCl$ 1(2-Methyl-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 15. — 1(4-Methyl-phenyl) 2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 14.

$C_{30}H_{24}O_5NCl$ 1(2-Methoxy-phenyl)-2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 16. — 1(4-Methoxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 16.

C_{31}-Gruppe

$C_{31}H_{18}O$ Aceanthrencyclon (W. Dilthey u. Mitarb.) **143**, 210.

— 31 III —

$C_{31}H_{26}O_4NCl$ 1(4-Äthoxy-phenyl)2,4,6-triphenylpyridinium-perchlorat (W. Dilthey u. H. Dierichs) **144**, 15.

C_{32}-Gruppe

$C_{32}H_{24}$ Dibenzylchrysen (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 272.

— 32 II —

$C_{32}H_{20}O_2$ Dibenzoylchrysen (K. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 268.

— 32 III —

$C_{32}H_{22}O_2N_2$ Chrysendicarbonsäure-dianilid (H. Funke, E. Müller u. L. Vadasz) **144**, 272.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig.
I. v. W. g. Pl. 3 Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. Printed in Germany

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

Unter Mitwirkung betreffender Fachgenossen und insbesondere von Geh. Rat Prof. Dr. Heinrich Kayser, Bonn, herausgegeben von Prof. Dr. Karl Schaum, Gießen. Jährlich erscheint ein Band von 12 Heften. 1936 erscheint Band 35. RM. 24.—

Die Zeitschrift ist eine Sammelstätte für alle Arbeiten auf wissenschaftlich-photographischem Gebiete, die Aufklärung photographischer Vorgänge im weitesten Sinne bezwecken oder Anwendungen der Photographie in Wissenschaft und Technik behandeln. Sie wendet ihr Interesse allem zu, was mit der Physik und Chemie der Strahlung mit Einschluß der Elektronenlehre zusammenhängt und zieht ganz besonders die Spektroskopie in den Bereich ihrer Betrachtungen.

Fordern Sie bitte von der Zeitschrift ein Probeheft an mit meinem Fachverzeichnis „Naturwissenschaften und Technik"

Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung bezogen werden

JOHANN AMBROSIUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG